

# **Gleichgewichte zwischen tautomeren und cis-trans-isomeren Nitrobutenen**

von

**Peter Schagerl**

aus

**Prag**

**1973**

1973 № 169



Gleichgewichte zwischen Isomeren  
und die trans-Isomeren Nitrobutenen

Digitized by the Internet Archive  
in 2026



# **Gleichgewichte zwischen tautomeren und cis-trans-isomeren Nitrobutenen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

**Peter Schagerl**

aus

**Prag**

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1973

|                        |                           |
|------------------------|---------------------------|
| Dekan:                 | Professor Dr. W. Heumann  |
| Erstberichterstatter:  | Professor Dr. G. Hesse    |
| Zweitberichterstatter: | Wiss. Rat Dr. A. Maercker |

# Thesenverzeichnis

Seite

## 1. Einleitung

|                                                       |   |
|-------------------------------------------------------|---|
| 1.1. Aufgabenstellung                                 | 1 |
| 1.2. Zielstellung                                     | 2 |
| 1.3. Begriffsdefinitionen und Abgrenzung des Problems | 3 |
| 1.4. Hypothesen                                       | 4 |
| 1.5. Methodische Grundlagen                           | 5 |
| 1.6. Struktur der Arbeit                              | 6 |
| 1.7. Zusammenfassung                                  | 7 |
| 1.8. Literaturverzeichnis                             | 8 |

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Hesse,

danke ich herzlich für die Stellung des Themas  
und für das stets große Interesse an der Durch-  
führung dieser Arbeit.

Ich danke ihm für die materielle Unterstützung,  
die er mir durch die Übertragung einer Assisten-  
tenstelle an seinem Institut gewährte.

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 2. Hauptteil       | 9   |
| 2.1. Kapitel 1     | 10  |
| 2.2. Kapitel 2     | 11  |
| 2.3. Kapitel 3     | 12  |
| 2.4. Kapitel 4     | 13  |
| 2.5. Kapitel 5     | 14  |
| 2.6. Kapitel 6     | 15  |
| 2.7. Kapitel 7     | 16  |
| 2.8. Kapitel 8     | 17  |
| 2.9. Kapitel 9     | 18  |
| 2.10. Kapitel 10   | 19  |
| 2.11. Kapitel 11   | 20  |
| 2.12. Kapitel 12   | 21  |
| 2.13. Kapitel 13   | 22  |
| 2.14. Kapitel 14   | 23  |
| 2.15. Kapitel 15   | 24  |
| 2.16. Kapitel 16   | 25  |
| 2.17. Kapitel 17   | 26  |
| 2.18. Kapitel 18   | 27  |
| 2.19. Kapitel 19   | 28  |
| 2.20. Kapitel 20   | 29  |
| 2.21. Kapitel 21   | 30  |
| 2.22. Kapitel 22   | 31  |
| 2.23. Kapitel 23   | 32  |
| 2.24. Kapitel 24   | 33  |
| 2.25. Kapitel 25   | 34  |
| 2.26. Kapitel 26   | 35  |
| 2.27. Kapitel 27   | 36  |
| 2.28. Kapitel 28   | 37  |
| 2.29. Kapitel 29   | 38  |
| 2.30. Kapitel 30   | 39  |
| 2.31. Kapitel 31   | 40  |
| 2.32. Kapitel 32   | 41  |
| 2.33. Kapitel 33   | 42  |
| 2.34. Kapitel 34   | 43  |
| 2.35. Kapitel 35   | 44  |
| 2.36. Kapitel 36   | 45  |
| 2.37. Kapitel 37   | 46  |
| 2.38. Kapitel 38   | 47  |
| 2.39. Kapitel 39   | 48  |
| 2.40. Kapitel 40   | 49  |
| 2.41. Kapitel 41   | 50  |
| 2.42. Kapitel 42   | 51  |
| 2.43. Kapitel 43   | 52  |
| 2.44. Kapitel 44   | 53  |
| 2.45. Kapitel 45   | 54  |
| 2.46. Kapitel 46   | 55  |
| 2.47. Kapitel 47   | 56  |
| 2.48. Kapitel 48   | 57  |
| 2.49. Kapitel 49   | 58  |
| 2.50. Kapitel 50   | 59  |
| 2.51. Kapitel 51   | 60  |
| 2.52. Kapitel 52   | 61  |
| 2.53. Kapitel 53   | 62  |
| 2.54. Kapitel 54   | 63  |
| 2.55. Kapitel 55   | 64  |
| 2.56. Kapitel 56   | 65  |
| 2.57. Kapitel 57   | 66  |
| 2.58. Kapitel 58   | 67  |
| 2.59. Kapitel 59   | 68  |
| 2.60. Kapitel 60   | 69  |
| 2.61. Kapitel 61   | 70  |
| 2.62. Kapitel 62   | 71  |
| 2.63. Kapitel 63   | 72  |
| 2.64. Kapitel 64   | 73  |
| 2.65. Kapitel 65   | 74  |
| 2.66. Kapitel 66   | 75  |
| 2.67. Kapitel 67   | 76  |
| 2.68. Kapitel 68   | 77  |
| 2.69. Kapitel 69   | 78  |
| 2.70. Kapitel 70   | 79  |
| 2.71. Kapitel 71   | 80  |
| 2.72. Kapitel 72   | 81  |
| 2.73. Kapitel 73   | 82  |
| 2.74. Kapitel 74   | 83  |
| 2.75. Kapitel 75   | 84  |
| 2.76. Kapitel 76   | 85  |
| 2.77. Kapitel 77   | 86  |
| 2.78. Kapitel 78   | 87  |
| 2.79. Kapitel 79   | 88  |
| 2.80. Kapitel 80   | 89  |
| 2.81. Kapitel 81   | 90  |
| 2.82. Kapitel 82   | 91  |
| 2.83. Kapitel 83   | 92  |
| 2.84. Kapitel 84   | 93  |
| 2.85. Kapitel 85   | 94  |
| 2.86. Kapitel 86   | 95  |
| 2.87. Kapitel 87   | 96  |
| 2.88. Kapitel 88   | 97  |
| 2.89. Kapitel 89   | 98  |
| 2.90. Kapitel 90   | 99  |
| 2.91. Kapitel 91   | 100 |
| 2.92. Kapitel 92   | 101 |
| 2.93. Kapitel 93   | 102 |
| 2.94. Kapitel 94   | 103 |
| 2.95. Kapitel 95   | 104 |
| 2.96. Kapitel 96   | 105 |
| 2.97. Kapitel 97   | 106 |
| 2.98. Kapitel 98   | 107 |
| 2.99. Kapitel 99   | 108 |
| 2.100. Kapitel 100 | 109 |



## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                       | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| T h e o r e t i s c h e r   T e i l                                                   |       |
| 1.    Einführende Literaturübersicht                                                  | 1     |
| 1.1   Darstellungsmethoden                                                            | 1     |
| 1.2   Physikalische und chemische Eigenschaften                                       | 7     |
| 1.2.1 Physikalische Eigenschaften                                                     | 7     |
| 1.2.2 Chemische Reaktionen                                                            | 9     |
| 1.3   Dreikohlenstoff-Tautomerie                                                      | 24    |
| 1.4   Geometrische Isomerie                                                           | 28    |
| 2.    Gaschromatographische Verfahren                                                 | 31    |
| 2.1   Qualitative und quantitative Analyse von<br>Nitroolefin-Mehrkomponentensystemen | 31    |
| 2.2   Präparative gaschromatographische Trennung                                      | 37    |
| 3.    Ionenaustauscher als Katalysatoren                                              | 39    |
| 4.    Spektroskopische Eigenschaften der<br>Nitroolefine                              | 41    |
| 4.1   Ultraviolett-Spektren                                                           | 41    |
| 4.2   Infrarotspektren                                                                | 46    |
| 4.3   Kernresonanzspektren                                                            | 53    |
| 4.3.1 Daten und Kommentar                                                             | 53    |
| 4.3.2 Anwendung der Regel von Pascual,<br>Meier und Simon                             | 59    |
| 5.    Darstellung der Tautomeren                                                      | 66    |
| 5.1 $\beta$ -Nitroalkohole                                                            | 66    |
| 5.2 $\beta$ -Nitroalkylacetate                                                        | 66    |
| 5.3   Nitroolefine durch Eliminierung von<br>Essigsäure                               | 66    |
| 5.4   Nitroolefine durch Wasserabspaltung<br>aus $\beta$ -Nitroalkoholen              | 68    |

|                                                                                                                                                  | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 5.4.1 Phosphorpentoxid-Methode                                                                                                                   | 68    |
| 5.4.2 Phthalsäureanhydrid-Methode                                                                                                                | 68    |
| 5.5 Synthese von 3-Nitrobuten-(1)                                                                                                                | 70    |
| 5.6 Gewinnung von (Z)-2-Nitrobuten-(2) aus<br>(E)-2-Nitrobuten-(2) durch UV-Bestrahlung                                                          | 72    |
| 5.7 Reinigung von (E)-2-Nitrobuten-(2)                                                                                                           | 74    |
| 6. Aminkatalysierte Umlagerungen                                                                                                                 | 75    |
| 6.1 Die Tautomerie des 2-Nitrobutens-(2)                                                                                                         | 75    |
| 6.2 Tautomeriegleichgewichte bei 20° C                                                                                                           | 76    |
| 6.2.1 Isomerisierung in Substanz                                                                                                                 | 76    |
| 6.2.2 Isomerisierung in Lösung                                                                                                                   | 83    |
| 6.3 Tautomeriegleichgewichte bei höheren Tem-<br>peraturen und Bestimmung von thermodyna-<br>mischen Größen                                      | 99    |
| 6.4 Kinetik und Mechanismus der Gleichge-<br>wichtseinstellung                                                                                   | 106   |
| 7. Katalyse durch Anionenaustauscher                                                                                                             | 114   |
| 7.1 Kurze Beschreibung der Austauscher<br>und ihrer Handhabung                                                                                   | 114   |
| 7.2 Isomerisierungen mit Anionenaustauschern                                                                                                     | 116   |
| 7.2.1 Versuche mit 2-Nitrobuten-(1) <u>4</u>                                                                                                     | 116   |
| 7.2.2 Anwendung auf das Dreikomponenten-System<br>3-Nitrobuten-(1) <u>1</u> , (Z)-2-Nitrobuten-(2) <u>2</u><br>und (E)-2-Nitrobuten-(2) <u>3</u> | 117   |

## E x p e r i m e n t e l l e r   T e i l

|       |                                                                         |     |
|-------|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.    | Allgemeines                                                             | 127 |
| 2.    | Darstellung von Nitroalkoholen:<br>3-Nitrobutanol-(2)                   | 129 |
| 3.    | Darstellung von Nitroalkylacetaten                                      | 130 |
| 3.1   | 3-Nitro-2-acetoxybutan                                                  | 130 |
| 3.2   | 2-Nitro-1-acetoxybutan                                                  | 130 |
| 4.    | Darstellung der Nitroolefine                                            | 131 |
| 4.1   | Wasserabspaltung aus 3-Nitrobutanol-(2)                                 | 131 |
| 4.1.1 | Dehydratisierung mit Phthalsäureanhydrid                                | 131 |
| 4.1.2 | Dehydratisierung mit Phosphorpentoxid                                   | 131 |
| 4.2   | Abspaltung von Essigsäure aus Nitro-<br>alkylacetaten                   | 132 |
| 4.2.1 | 2-Nitrobuten-(2) aus 3-Nitro-2-acetoxy-<br>butan                        | 132 |
| 4.2.2 | 2-Nitrobuten-(1) aus 2-Nitro-1-acetoxy-<br>butan                        | 132 |
| 4.3   | Umsetzung von 3-Brombuten-(1) mit<br>Silberninitrit - 3-Nitrobuten-(1)  | 133 |
| 4.4   | (Z)-2-Nitrobuten-(2) aus (E)-2-Nitro-<br>buten-(2) durch UV-Bestrahlung | 134 |
| 4.5   | (E)-2-Nitrobuten-(2)                                                    | 135 |
| 5.    | Gaschromatographische Verfahren                                         | 136 |
| 5.1   | Analytische Gaschromatographie                                          | 136 |
| 5.2   | Präparative Gaschromatographie                                          | 137 |
| 5.3   | Auswertung der Gaschromatogramme                                        | 138 |
| 6.    | Umlagerungen und Gleichgewichtsunter-<br>suchungen                      | 139 |
| 7.    | Elementaranalysen                                                       | 140 |
|       | L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s                                 | 141 |



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Gleichgewichtseinstellungen isomerer Nitrobutene. Die Darstellung der beteiligten Komponenten in einer Reinheit von 99,7 bis 100 % wird beschrieben. Die spektroskopischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen werden untersucht und mit Daten aus der Literatur verglichen. An Hand der Gegenüberstellung wird der Einfluß von Alkylsubstituenten auf die thermodynamische Stabilität der Nitroolefine diskutiert. Auf charakteristische Merkmale zur Unterscheidung verschiedener Strukturtypen wird hingewiesen.

Bei der Darstellung von 2-Nitrobuten-(2) werden stets zwei cis-trans-isomere 2-Nitro-2-butene und ein  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigtes Tautomeres erhalten. Durch Überlagerung von Dreikohlenstoff-Tautomerie und geometrischer Isomerie bildet sich unter Basenkatalyse ein kombiniertes Gleichgewicht von drei Komponenten aus. Ein spezielles gaschromatographisches Verfahren ermöglicht sowohl die Bestimmung der Endwerte als auch die Beobachtung des kinetischen Ablaufs der Isomerisierungen.

Mit Triäthylamin als Isomerisierungskatalysator werden Untersuchungen der Gleichgewichtseinstellung in Substanz und Lösungsmitteln vorgenommen. Aus der Gleichgewichtszusammensetzung bei einer Reihe verschiedener Temperaturen werden Enthalpiewerte der Isomerisierung berechnet. Die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung wird qualitativ behandelt.

Außer Triäthylamin werden auch Anionenaustauscher als Base verwendet. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit und der Endgleichgewichtswerte von der Natur des Katalysators und des Substrats wird untersucht.

Bei der basenkatalysierten Isomerisierung der Nitrobutene wird in keinem Fall eine Verschiebung der C=C-Doppelbindung aus der  $\alpha, \beta$  - in die  $\alpha, \beta'$  - Stellung beobachtet. 2-Nitrobuten-(1), das bei diesem Übergang entstehen müßte, erleidet seinerseits mit Triäthylamin eine 1.2-Umlagerung, während es mit Anionenaustauschern unverändert bleibt.

T h e o r e t i s c h e r   T e i l



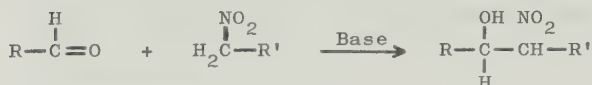
## 1. Einführende Literaturübersicht

### 1.1 Darstellungsmethoden

Ein bequemer Zugang zur Verbindungsklasse der Nitroolefine führt über die Nitroalkohole. Diese Vorstufe der Nitroolefine ist schon seit 1895 bekannt.

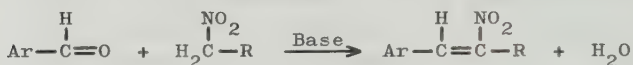
L. Henry<sup>1-3</sup> war der Entdecker der aldolartigen Addition, die Nitroparaffine mit Aldehyden und Ketonen eingehen. Die Reaktion wurde bald von anderen Forschern aufgegriffen und ständig in ihrem Anwendungsbereich erweitert<sup>4-16</sup>. Die Addition wird von einer Vielzahl von anorganischen und organischen Basen katalysiert, z.B. von Hydroxiden, Carbonaten, Bicarbonaten und Alkoholaten der Alkalimetalle<sup>13</sup>, von Calciumhydroxid<sup>17</sup> und Aluminiumäthylat<sup>18</sup>; ferner von Triäthylamin<sup>19</sup> und Anionenaustauscherharzen<sup>20,21</sup>.

Die Reaktion primärer Nitroparaffine mit aliphatischen Aldehyden kann man folgendermaßen formulieren:



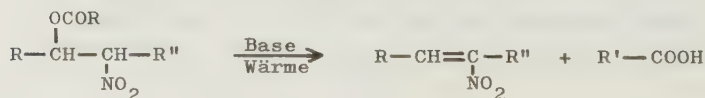
Aus der Gleichung erkennt man, daß im Produkt noch ein aktives Wasserstoffatom vorhanden ist, d. h. primäre Nitroparaffine können mit zwei Molekülen Aldehyd reagieren. Durch Nitromethan können geeignete Dialdehyde zu 5-, 6- und 7-Ringen cyclisiert werden<sup>22-26</sup>. Lichtenthaler vermutet, daß zu dieser Cyclisierung drei reaktive Wasserstoffatome nötig sind, zwei zur Knüpfung der beiden C-C-Bindungen und eines zur Bildung des aci-Nitrosalzes<sup>26</sup>; das würde bedeuten, daß mit anderen Nitroparaffinen als Nitromethan keine Ringe gebildet werden. Nitro-

methan reagiert auch besonders leicht mit cycloaliphatischen Ketonen<sup>27-30</sup>. Bei den meisten Additionen dieser Art entstehen spurenweise Nitroolefine. Als Thiele<sup>31</sup> aromatische Aldehyde als Carbonylkomponente einsetzte, erhielt er Nitroolefine als Hauptprodukt.



Die aus aliphatischen Aldehyden entstehenden Nitroalkohole zeigen keine Neigung, spontan Wasser abzuspalten. Diphosphorpentoxid führt in diesen Fällen zum Ziel<sup>32</sup>, allerdings mit zum Teil mäßigen Ausbeuten. Meist ist die Dehydratisierung der Nitroalkohole mit Phthalsäureanhydrid die bessere Methode<sup>33</sup>.

Wenn man die Nitroalkohole nicht direkt in Nitroolefine umwandelt, sondern einen Umweg über ihre Ester in Kauf nimmt, erreicht man oft höhere Ausbeuten. Eine große Zahl Ester mit anorganischen Säuren wurde dargestellt<sup>34-39</sup>, interessanterweise auch ein Phosphorsäureester ausgehend von Polyphosphorsäure<sup>40</sup>, aber wichtiger für die Herstellung von Nitroolefinen sind die Ester organischer Säuren<sup>1,3,35,36,41-48</sup>. Meist wurden die Acetate oder Benzoate dargestellt. Die Veresterung der Nitroalkohole ist genau so einfach und mit den gleichen Reagenzien zu bewerkstelligen wie bei den Alkoholen ohne weitere funktionelle Gruppen. Die Nitroalkylester lassen sich unter milden Bedingungen spalten; man erwärmt sie dazu in einem inerten Lösungsmittel mit einem basischen Katalysator<sup>43,49-54</sup>.



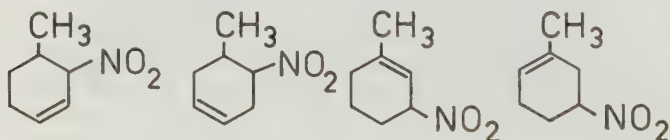
Die Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Halogen-nitroalkanen mit Natriumacetat in Eisessig<sup>55</sup> oder mit Calciumchlorid<sup>56</sup> führt ebenfalls zu Nitroolefinen. Sind Halogen und Nitrogruppe mit demselben Kohlenstoffatom verknüpft, so tritt  $\alpha$ -Eliminierung und Dimerisierung der Zwischenstufe zu einem vicinalen Dinitroolefin ein; für diese Reaktion genügt schon 10prozentige wäßrige Natronlauge<sup>57</sup> oder Kalilauge<sup>58</sup> in der Kälte.

Unterwirft man Nitroalkane der Mannich-Reaktion, so erhält man  $\alpha$ -Nitramine, eine weitere Gruppe von Ausgangsverbindungen für Nitroolefine<sup>59-64</sup>. Die Hydrochloride oder die Borfluoridkomplexe der Mannich-Basen werden thermisch zu Nitroolefinen und Aminsalzen gespalten<sup>65-67</sup>.

Lange nach ihrer Entdeckung wurde der Versuch unternommen, Nitroolefine aus Olefinen und Oxiden des Stickstoffs zu erhalten. Mit Distickstoff-tetroxid entstehen vier verschiedene Anlagerungsprodukte, aus denen sich die entsprechenden Sauerstoffsäuren des Stickstoffs eliminieren lassen<sup>32, 33b, 35, 36, 68-71</sup>. Auch Distickstoffpentoxid läßt sich an Olefine addieren; dabei entstehen Nitroalkene neben  $\beta$ -Nitryloxy- $\alpha$ -nitroalkanen<sup>72, 73</sup>.

Die Nitrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit reiner Salpetersäure ist unergiebig<sup>74, 76</sup> und hat nur bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern Bedeutung. So konnten Bouveault und Wahl<sup>77</sup> aus 3-Methylbuten-(2)-säureäthylester mit 65 % Ausbeute 2-Nitro-3-methylbuten-(2)-säureäthylester herstellen.

Bordwell und Garbisch<sup>78,79</sup> berichten über die Umsetzung von Alkenen und Cycloalkenen mit einem Gemisch von 70prozentiger Salpetersäure und überschüssigem Acetanhydrid bei tiefen Temperaturen. Das wirksame Agens in diesem Medium ist protoniertes Acetylnitrat und führt mono-, di- und trisubstituierte Olefine in 20 - 64 %  $\beta$ -Nitroacetate und 3 - 50 %  $\beta$ -Nitroolefine über, während tetrasubstituierte Alkene nicht reagieren<sup>78</sup>. Nach dieser Reaktion wurden im vorigen Jahr (1971) 3-Nitro-2-methylcycloalkene der Ringgröße 5 bis 8 C-Atome dargestellt<sup>81</sup>. Interessant ist dabei der starke Einfluß, den die Stellung des Substituenten im eingesetzten Olefin auf Art und Anzahl der Produkte ausübt. Geht man von 1-Methylcycloalkenen aus, so erhält man ausschließlich die oben erwähnten Verbindungen. Läßt man dagegen 3-Methylcyclohexen mit Acetylnitrat reagieren, so bilden sich vier Isomere, von denen keines eine Konjugation der Nitrogruppe mit der C=C-Doppelbindung aufweist:



E. Brackebusch<sup>82</sup> versuchte vor fast 100 Jahren zum ersten Mal, eine  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Nitroverbindung aus Allyljodid und Silbernitrit herzustellen. Diese Arbeiten wurden kurz darauf von R. Schiff angegriffen und als gänzlich mißlungen bezeichnet<sup>83</sup>. Später wurde gezeigt, daß die Reaktion zum gewünschten Produkt führt<sup>84,85</sup> und daß sie auch mit Allylbromid durchgeführt werden kann<sup>85</sup>. Y. V. Baskov und V. V. Perekalin<sup>86</sup> wendeten die Umsetzung auf Homologe der Allylhalogenide an.

Neben Nitroalkenen entstehen dabei immer Salpetrigsäureester, deren Menge von der Art der eingesetzten Halogenverbindung abhängt, und zwar zunehmend in der Reihe primäres - sekundäres - tertiäres Halogenid. Für Nitroolefine liegen hierüber noch keine genauen Untersuchungen vor, doch kann man sich an den Erfahrungen orientieren, die mit den entsprechenden gesättigten Nitroverbindungen gemacht wurden. Für diese gilt, daß die Reaktion durch unpolare Lösungsmittel, tiefe Temperaturen und Alkalimetallnitrit statt Silbernitrit in Richtung der Nitroparaffine gelenkt werden kann. N. Kornblum hat über diese Zusammenhänge viele Beiträge geliefert<sup>87-91</sup>.

$\beta, \gamma$ -ungesättigte Halogenverbindungen können auch mit Distickstofftetroxid in Äther bei  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  in die entsprechenden Nitroalkene umgewandelt werden<sup>86,92</sup>.

G. Hesse und V. Jäger<sup>93</sup> fanden einen Weg zur Darstellung von 2-Nitroolefinen aus isomeren 1-Nitroolefinen. Trans-1-nitropropen-(1) lagert sich in n-Pentan mit Triäthylamin als Katalysator im Verlaufe von mehreren Tagen reversibel zu einem Gleichgewichtsgemisch von vier Isomeren um, das 65 % 2-Nitropropen-(1) enthält. Die gleichen Autoren stellten erstmals cis-1-Nitropropen-(1) rein dar<sup>94</sup>. Trans-1-nitropropen-(1) wurde durch Bestrahlung mit UV-Licht und auch mit saurem Aluminiumoxid der Aktivität I in sein Stereoisomeres umgelagert.

Bei Arbeiten über Nitro- und Dinitrodiazomethan stellten V. Schöllkopf und P. Markusch<sup>95</sup> fest, daß die Zersetzung der ersteren Verbindung neben anderen Produkten Nitroolefine entstehen läßt.

Die Literatur über Methoden zur Synthese von Nitroalkenen ist so stark angewachsen, daß ein Bedürfnis nach einer Zusammenfassung besteht. H. B. Hass und E. F. Riley<sup>96</sup> geben eine Übersicht über die ältere Literatur bis etwa 1940. In seinem Buch "The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compounds", Band II, gibt P. A. S. Smith eine kurze Übersicht über das Gebiet der aliphatischen Nitroverbindungen<sup>97</sup>.

H. Feuer hat einen Band über die Chemie der Nitro- und der Nitrosogruppe herausgegeben<sup>98</sup>, der in einem Kapitel viel Material über Darstellung und Reaktion von Nitroalkanen und Nitroalkenen enthält.

## 1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

### 1.2.1 Physikalische Eigenschaften

Rein aliphatische Nitroolefine sind mindestens bis zu Kettenlängen von neun C-Atomen flüssig<sup>100</sup>. Ein Phenylrest im Molekül führt zu festen Verbindungen.

Die Konjugation der C=C-Doppelbindung mit der Nitrogruppe rückt die Lichtabsorption der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Nitroverbindungen ins sichtbare Gebiet und ergibt hellgelbe bis mittelgelbe Farbtöne.

Zuweilen erhält man bei der Destillation auch grüngefärbte Flüssigkeiten. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei nicht um eine Eigenfarbe der Nitroolefine handelt, sondern um die Wirkung von Stickoxiden, die durch spurenweise Zersetzung der Nitroalkene entstehen.

Die  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Nitroolefine sind farblos. Daher läßt sich die Umwandlung in konjugierte Verbindungen sehr gut am Auftreten einer Gelbfärbung erkennen.

Im Geruch zeigt sich wieder ein deutlicher Unterschied zwischen konjugierten und dekonjugierten Nitroolefinen. Letztere riechen ähnlich wie Nitroparaffine, während die konjugierten Nitroalkene einen stechenden Geruch besitzen und die Schleimhäute stark reizen.

J. S. Pizey und A. Bates<sup>99</sup> geben eine Zusammenstellung der Siedepunkte einer Reihe von Nitroolefinen.

In zwei Veröffentlichungen stellen K. F. Lampe und Mitarbeiter Korrelationen zwischen Brechungsindex, Dichte, Siedepunkt und Viskosität verschiedener konjugierter Nitroalkene her<sup>100,101</sup>.

Die Daten der Ultraviolettpektren werden in Arbeiten von E. A. Braude et al.<sup>102</sup> und einem französischen Arbeitskreis<sup>103</sup> angegeben und kommentiert.

J. F. Brown berichtet über die Infrarotspektren von ungesättigten und anderen Nitroverbindungen<sup>104</sup>. In einem früher erwähnten Beitrag<sup>103</sup> geben G. Descotes und Mitarbeiter die Lage von fünf wichtigen Absorptionsbanden im Infrarotspektrum von Nitroolefinen an.

Die Protonenresonanzspektren von Nitroäthylen, 1-Nitropropen-(1) und 1-Nitropropen-(2) werden in einer Arbeit von H. J. Fröhlin, K. R. Loos und H. H. Günthard behandelt<sup>105</sup>. Weitere Angaben findet man bei Y. V. Baskov et al.<sup>106</sup> und bei G. Descotes<sup>103</sup>. Wertvolle Hilfe bei der Berechnung von Protonenresonanzspektren ungesättigter Verbindungen leistet die 1966 von V. C. Pascual, J. Meier und W. Simon aufgestellte Regel zur Abschätzung der chemischen Verschiebung von Protonen an einer Doppelbindung<sup>107</sup>, die später vom gleichen Arbeitskreis noch erweitert wurde<sup>108</sup>.

### 1.2.2 Chemische Reaktionen

#### a) Additionen

An Nitroalkene lassen sich, ebenso wie an einfache Olefine, Halogene anlagern. In der Literatur ist sehr selten die Addition von Chlor erwähnt. Reines Chlor lagert sich bei Zimmertemperatur in Lösungsmitteln kaum an 1-Nitroalkene-(1) an. Die Reaktion unterliegt der Katalyse durch Chlorwasserstoff, denn leitet man diesen zusammen mit Chlor durch eine Nitroolefinlösung, dann bildet sich schnell und in guter Ausbeute 1.2.-Dichlor-1-nitroalkan. Bei 1.4-Dinitrobutadien-(1.3) kann man nach dieser Methode beide Doppelbindungen mit Chlor absättigen 109,110.

Von allen Halogenen ist am häufigsten Brom mit ungesättigten Nitroverbindungen umgesetzt worden. Die Bromierung kann mit oder ohne Lösungsmittel erfolgen und verläuft schon bei Raumtemperatur mit genügender Geschwindigkeit<sup>43,111-113</sup>.

A. J. Vildavskaya und Mitarbeiter<sup>114</sup> konnten bei  $-15^{\circ}\text{C}$  in Chloroform 1.4-Dibromaddukte von konjugierten Nitrodienen fassen. Die gleichen Autoren berichten über einen signifikanten Unterschied in der Reaktionsweise zwischen Nitroalkeninen und den entsprechenden reinen Kohlenwasserstoffen. Die Dreifachbindung der Nitroalkenine lagert ein Molekül Brom an und die Doppelbindung bleibt unbehelligt. Bei reinen Alkeninen reagiert stets die Doppelbindung zuerst.

R. L. Heath und J. D. Rose<sup>115</sup> untersuchten die Reaktion von  $\alpha$ -Nitroolefinen mit Chlorwasserstoff.

Zugleich mit dieser erschienen 1947 noch eine Reihe weiterer Arbeiten, in denen die Anlagerung von Alkoholen<sup>116</sup>, Mercaptanen und Schwefelwasserstoff<sup>117</sup>, Natriumbisulfit und schwefliger Säure<sup>118</sup>, Ammoniak und primären wie auch sekundären Aminen<sup>119</sup>, Nitroparaffinen<sup>120</sup>, Grignard-Reagenzien und zinkorganischen Verbindungen<sup>121,122</sup>, Alkalimetallcyaniden<sup>123</sup> und von Benzyl- und Naphthylmethylcyanid<sup>124</sup> behandelt wurden, Kürzlich untersuchten V. J. Burmistrov et al. die Kinetik der Addition von Alkoholen an 1-Nitropropen-(1)<sup>130</sup>.

Außer Aminen lassen sich noch andere Stickstoffverbindungen bequem an ungesättigte Nitroverbindungen anlagern. So berichten T. Posner<sup>125</sup> und C. D. Hurd<sup>126</sup> über die Umsetzung von 2-Nitro-1-phenyläthylen mit Hydroxylamin, die ganz glatt ein Produkt mit der Hydroxylaminogruppe in 1-Stellung ergibt.

Substituierte Hydrazine und Semicarbazid reagieren ebenfalls leicht mit Nitroalkenen<sup>127</sup>.

Nitroimine lassen sich aus Ammoniak und 1,2-Dinitroolefinen darstellen<sup>128</sup>.

Vor kurzem wurden auch Isonitrile mit 1-Nitroolefinen zur Reaktion gebracht<sup>129</sup>. Bei Temperaturen von 60° bis 100° C entstehen zwei Produkte: ein  $\alpha$ -Cyano-N-alkylcarbonsäureamid und ein Isocyanat.

Ebenfalls zu den neuesten Arbeiten zählt eine Untersuchung über die Anlagerung von  $\alpha$ -Chlordimethyläther an  $\alpha$ -Nitroolefine. L. M. Kozlov und T. F. Telkova<sup>131</sup> setzten die Reaktanden bei 0° C unter Katalyse von wasserfreiem Zinkchlorid um und er-

hielten Oximäther neben Hydroxymethyläthern. Der gleiche Arbeitskreis führte Peroxide als Initiatoren bei der Addition von Alkoholen an  $\alpha$ -Nitroolefine ein<sup>132</sup>.

Breiten Raum in der Literatur über Nitroalkene nimmt die Michael-Addition ein. Als Akzeptormolekül fungieren dabei ungesättigte Nitroverbindungen, bei denen die Nitrogruppe in Konjugation zur C=C-Doppelbindung steht.

Nicht nur reine Nitroolefine können bei der Michael-Addition verwendet werden, sondern auch  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Nitroester und halogensubstituierte Nitroverbindungen. Fast alle Carbonylverbindungen können als Methylenkomponente gewählt werden, ferner acide Kohlenwasserstoffe wie Fluoren und Inden.

Präparativ besonders interessant ist die Addition von Nitroalkanen an Nitroalkene, denn sie macht aliphatische Di- und Polynitroverbindungen zugänglich. Während F. Heim noch sehr vorsichtig die Anlagerung von Phenylnitromethan an  $\alpha$ -Nitrostilben formulierte<sup>133</sup>, gelang vor einigen Jahren bereits die Anhäufung von fünf Nitrogruppen in einem Heptanmolekül<sup>134</sup>.

Die Michael-Reaktion wird von Basen katalysiert, Natriumalkoholate (z. B. Natriumäthylat) und Amine, meist Diäthylamin, werden am häufigsten eingesetzt. Man braucht daher in vielen Fällen das Nitroolefin nicht als solches zuzugeben, es genügt vielmehr, eine der in Kapitel 1.1 erwähnten Vorstufen, etwa die Acetoxy-Verbindung, anzuwenden. Durch die anwesende Base wird die Säure-

gruppe abgespalten und das Nitroolefin in situ erzeugt. H. Feuer und R. Miller<sup>135</sup> ließen zu diesem Zweck zwei Mole Natriumsalz eines Nitroparaffins auf 2-Nitroalkylacetate einwirken.

Zuweilen benötigt die Michael-Reaktion keinen Katalysator, wie von A. Solomonovici und S. Blumberg<sup>136</sup> für die Umsetzung von geminalen Dinitroparaffinen mit  $\beta$ -Nitrostyrol berichtet wird.

Läßt man Malonsäuredimethylester auf 1-Brom-1-nitropenten-(1) unter Katalyse von Triäthylamin einwirken, so gelangt man zu einem Nitrocyclopropanderivat<sup>137</sup>.

J. Asunkis und H. Shechter<sup>138</sup> erhielten den Nitrocyclopropanring, als sie Dimethylsulfoxoniummethyld in Dimethylsulfoxid mit konjugierten Nitroolefinen umsetzten.

Durch Michael-Addition von Acetessigester an Nitroolefine entwickelten F. Boberg und Mitarbeiter<sup>139,140</sup> eine neue Synthese des Furanrings. Aus den Ausgangsprodukten entstehen zunächst Nitronsäuren, die beim Erhitzen die Nef-Reaktion erleiden und 1,4-Diketoester geben; diese Ester cyclisieren zu Furancarbonsäure-(3)-estern. Durch Verseifung und Decarboxylierung erhält man stickstofffreie, tetrasubstituierte Furane.

Mit Hilfe der überaus reaktionsfähigen Nitroolefine erhält man auch Zugang zu Stickstoff-Heterocyclen. Läßt man das Natriumsalz des Dimethylmalonesters mit 1-Nitroalkenen-(1) reagieren und reduziert das Produkt, so gelangt man zu Carbomethoxypyrrolidinonen. Durch saure Hydrolyse lassen sich diese leicht in  $\gamma$ -Aminosäuren überführen<sup>141</sup>.

C. D. Hurd und L. T. Sherwood<sup>142</sup> berichteten 1948 über die Darstellung von  $\beta$ -Aminoderivaten von Nitroolefinen. In ihrer Arbeit sind nur Derivate des Piperidins und des Morpholins erwähnt.

Die Einführung aliphatischer Amine als Substituenten in die Nitroalkene gelang J. P. Freeman und W. D. Emmons<sup>143</sup> und sie stellten genaue Strukturuntersuchungen einer Vielzahl dieser Verbindungen an. Der große Wert dieser Verbindungsklasse für Synthesen wurde bald erkannt und von A. Dornow und S. Lüpfer<sup>144</sup> sowie von T. Severin und seinen Mitarbeitern<sup>145-147</sup> für eine Reihe interessanter Umsetzungen ausgenützt. So erhält man durch Umsetzung von 2-Nitro-1-dimethylaminoäthylen mit 3-Oxo-1-phenylbuten-(1) und anschließender Reduktion der Carbonylgruppe 6-Nitro-1-phenylhexatrien-(1.3.5)<sup>145</sup>.

Barbitursäure lagert sich bei Raumtemperatur glatt an  $\omega$ -Nitrostyrol an; dazu ist kein Katalysator notwendig<sup>148</sup>. Auch Indol, besser noch alkylierte Indole, reagieren mit Nitroalkenen, wobei 3-(Nitroalkyl)-indole entstehen<sup>149,150</sup>.

K. Alder und Mitarbeiter<sup>151</sup> untersuchten die Eignung von Nitroolefinen zur Diensynthese. Konjugierte Nitroalkene reagierten wie erwartet als Dienophil und bildeten Addukte mit Cyclopentadien, die sich als substituierte 5-Nitrobicyclo[2.2.1]-heptene-(2) erwiesen. In den Jahren nach der Alderschen Veröffentlichung wurde eine große Anzahl von Diels-Alder-Synthesen mit Nitroolefinen durchgeführt, wobei sowohl das Dien als auch das Dienophil in sehr weiten Grenzen abgewandelt wurden.

Mehrere Arbeitskreise setzten  $\beta$ -Nitrostyrol mit verschiedenen aliphatischen und cycloaliphatischen Dienen

um<sup>152-154</sup>; dieses Nitroolefin ergibt die höchste Ausbeute an Diels-Alder-Produkt. Die Anlagerung von 1-Nitroalkenen an 2.3-Dimethylbutadien führt zu 4-Alkyl-1.2-dimethyl-5-nitrocyclohexenen<sup>155</sup>. K. Klager<sup>156</sup> sowie W. E. Noland und Mitarbeiter<sup>157</sup> setzten Anthracen mit Erfolg als Dien ein.

In manchen Fällen führt die Diensynthese zu schlechten Ausbeuten, weil das eingesetzte Nitroolefin unter den Bedingungen der Reaktion polymerisiert. Hier bietet sich wieder der bei der Michael-Addition erwähnte Ausweg an: man verwendet statt der Nitroolefine die Nitroacetoxyverbindungen und sorgt dafür, daß das Nitroalken in situ entsteht. H. Feuer, R. Miller und C. B. Lawyer<sup>158</sup> wandten als erste diese Variante bei der Diels-Alder-Reaktion an.

Eine besonders interessante Anwendung der Diensynthese besteht im Nachweis der Existenz noch nicht isolierter Nitroolefine. M. H. Gold und Mitarbeiter<sup>159</sup> erhitzten Cyclopentadien mit 2.2-Dinitroäthanol in Chlorbenzol auf 100° C und erhielten ein Addukt, das nur durch Anlagerung des bisher noch nicht in Substanz gefaßten 1.1-Dinitroäthylens an Cyclopentadien entstanden sein konnte. Auf ähnliche Weise wurde die Existenz des  $\alpha$ -Nitroacrylsäureäthylesters nachgewiesen<sup>160</sup>.

A. Etienne und Mitarbeiter<sup>161</sup> berichten über eine Synthese von Nitronaphthalinen. Das Diels-Alder-Addukt von 1.3-Diphenylisobenzofuran und Nitroäthylen oder 1-Nitropropen-(1) ist ein Tetralinderivat mit einer 1.4-Epoxygruppe und läßt sich mit alkoholischer Salzsäure zu substituiertem 3-Nitronaphthalin dehydratisieren.

Einem russischen Arbeitskreis, der Addukte von Butadien und Piperylen mit Nitroäthylen, 1-Nitropropen-(1), 3.3.3-Trichlor-1-nitropropen-(1) und 3-Nitroacrylsäuremethylester herstellte, gelang auch die Addition von Piperylen an 3-Nitropropen-(1), einem nicht konjugierten Nitroolefin<sup>162,163</sup>.

N. J. Hudak und J. Meinwald<sup>164</sup> zeigten die Grenzen der Diels-Alder-Reaktion auf. Sie synthetisierten zwei sterisch gehinderte Nitroolefine, 5-Cyano-3.3-dimethyl-1-nitropenten-(1) und 6-Methoxy-3.3-dimethyl-1-nitrohexen-(1), die mit Dienen keine Addukte mehr geben.

Auf der Suche nach Reaktionen mit Nitroalkenen unter saurer Katalyse gelangten A. Lambert und Mitarbeiter<sup>165</sup> zu den Friedel-Crafts-Synthesen. Mit dem  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigten 3-Nitro-2-methylpropen-(1) und Benzol oder Toluol unter Katalyse von Aluminiumchlorid oder Borfluorid erhielten sie in glatter Reaktion ein arylsubstituiertes Nitropropan. Komplizierter verläuft die Umsetzung, wenn das konjugierte Nitropropen verwendet wird. Als Hauptprodukt erhält man eine Hydroxamsäure; daneben entstehen eine geringe Menge des normalen Friedel-Crafts-Produkts und ein nicht identifizierter Festkörper.

Mit  $\omega$ -Nitrostyrol und Chlorderivaten desselben wurden Friedel-Crafts-Reaktionen von C. D. Hurd und Mitarbeitern durchgeführt, die in guter Ausbeute zu Hydroximylchloriden führten<sup>166</sup>.

Die Epoxidierung von Nitroolefinen führt zu Nitroxiranen<sup>167,168</sup>. Die Reaktion gelingt mit alkalischem Wasserstoffperoxid in Methanol und wurde mit sechs disubstituierten Nitroäthylenen durch-

geführt, wobei ein Substituent jeweils der Phenyl- bzw. Cyclohexylrest war. Trägt das nitrosubstituierte Kohlenstoffatom noch einen Wasserstoff, so kann kein Epoxid gefaßt werden; ebenso zeigt sich ein gravierender und völlig unerwarteter Unterschied zwischen cis- und trans-  $\alpha$ -Nitrostilben: das cis-Isomere ergab ein Epoxid in 85 % Ausbeute, während das trans-Isomere unverändert blieb<sup>168</sup>. Die Autoren behandeln ausführlich die Chemie der Nitrooxirane und heben ihre Bedeutung als Alternative zu den  $\alpha$ -Halogenketonen hervor, da sie zu analogen Produkten umgesetzt werden können und dabei nicht tränenreizend sind.

Photochemische Untersuchungen an Nitrooxirananen wurden von L. Saito et al.<sup>169</sup> durchgeführt.

Umfangreiche Arbeiten über die Reaktion von Diazoalkanen mit Nitroolefinen liegen von W. E. Parham und Mitarbeitern vor<sup>51,170-174</sup>. Ebenso wie mit anderen aktivierten Alkenen erhält man substituierte Pyrazoline. Mit Hilfe von isotoopenmarkierten Verbindungen machten die Autoren die interessante Beobachtung, daß der Stickstoff der Diazoverbindungen sowohl am  $\alpha$ - als auch am  $\beta$ -C-Atom des Nitroolefins angreifen kann. Verwendet man Diazomethan oder Diazoessigester, so tritt Verknüpfung mit dem  $\alpha$ -Kohlenstoff ein<sup>51</sup>, während sich Diphenyldiazomethan mit dem  $\beta$ -Kohlenstoff verbindet<sup>172</sup>.

Die Umsetzung mit Diazoalkanen bietet einen weiteren Zugang zu Derivaten des Nitrocyclopropan (vgl. Lit.<sup>138</sup>). Läßt man Nitroäthylen mit einem Diazoalkan reagieren, so erhält man ein Pyrazolinderivat mit unsubstituierter 3-Stellung, das beim Erhitzen leicht Stickstoff abspaltet und ein substituiertes Nitrocyclopropan ergibt<sup>174</sup>.

Aromatische Azide können ebenfalls an Nitroolefine addiert werden und führen zu Dihydrotriazolen<sup>175</sup>.

#### b) Reduktion

Die Reduktion der Nitroolefine ist eine in präparativer Hinsicht sehr wichtige Reaktion und kann durch die Wahl der Bedingungen in mehrere verschiedene Richtungen gelenkt werden.

Die Hydrierung der  $C=C$ -Doppelbindung gelingt mit Wasserstoff und Platin- oder Palladiumkatalysatoren in Lösungsmitteln wie Eisessig, Aceton, Alkoholen oder auch Wasser und führt zu Nitroparaffinen<sup>10,151, 176-179</sup>. Diese erhält man auch durch Einwirkung von Grignardverbindungen auf Nitroolefine und anschließende Hydrolyse<sup>121</sup>.

Die Reduktion mit Wasserstoff in statu nascendi oder Zinn(II)chlorid ergibt in der Regel gesättigte Oxime. L. Bouveault und A. Wahl<sup>180</sup> reduzierten Nitroisobuten,  $\omega$ -Nitrostyrol und einige Homologe sowie 1-(Furyl-2)-2-nitroäthylen mit Aluminiumamalgam und mit Zinkstaub in Eisessig zu den Oximen; die gleichen Methoden wendeten D. Nightingale und J. R. Jones<sup>53</sup> an. Nitrocyclohexen wurde von H. Wieland und E. Blümich<sup>181</sup> mit Zink und 90prozentiger Essigsäure zu Cyclohexanonoxim reduziert. Aluminiumamalgam hat sich bei der Reduktion von Nitrovinylpyrrolen gut bewährt<sup>182</sup>.

Sekundäre Arylnitroolefine lassen sich mit Eisen in Gegenwart von Wasser<sup>183</sup> oder Salzsäure zu Oximen reduzieren. K. W. Rosenmund<sup>184</sup> konnte p-Methoxy- $\omega$ -nitrostyrol direkt zum Amin reduzieren, indem er das Nitroolefin in einem Gemisch von Eisessig und Alkohol zuerst mit Zinkstaub und dann mit Natriumamalgam

behandelte. Bei den Untersuchungen der Reduktion von  $\omega$ -Nitrostyrolen, die A. Sonn und A. Schellenberg<sup>176</sup> vornahmen, zeigte sich, daß die erhaltenen gesättigten Nitroverbindungen Dimere der erwarteten 1-Phenyl-2-nitroäthane waren. E. P. Kohler und N. L. Drake<sup>185</sup> bestätigten diese Ergebnisse.

Reduziert man Nitroolefine mit Zinn(II)chlorid in Methanol, so kann man je nach den Versuchsbedingungen entweder gesättigte Nitroverbindungen neben Oximen oder  $\alpha$ -Methoxyoxime erhalten<sup>186</sup>. Läßt man das Reduktionsmittel zu einer methanolischen Nitroalkenlösung tropfen, so erhält man ein Methoxyoxim, bei Äthanol als Lösungsmittel ein Äthoxyoxim; verfährt man umgekehrt, so erhält man Gemische von Nitroparaffin und Oxim oder auch nur eines von beiden.

Verwendet man Zinn(II)chlorid nicht in Alkohol, sondern in Äther bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorwasserstoff, so werden Nitroolefine zu  $\alpha$ -Chloroximen reduziert<sup>187</sup>.

Das  $\beta$ -Phenyläthylamin stand wegen der starken physiologischen Wirkung seiner Derivate schon lange Zeit im Mittelpunkt des Interesses vieler Arbeitsgruppen. Nachdem die Nitroolefine leicht zugänglich geworden waren, versuchte man bald, sie auf möglichst einfache Weise in Amine umzuwandeln. Die meisten Autoren kamen jedoch zunächst nicht über die Oximstufe hinaus und waren darauf angewiesen, die Reduktion in zwei Schritten durchzuführen, von denen der erste saures und der zweite alkalisches Milieu erfordert. K. W. Rosenmund<sup>184</sup> fand die erste brauchbare Methode: er setzte p-Methoxy- $\omega$ -nitrostyrol mit Zinkstaub in Eisessig/Äthanol 1:3 um, filtrierte vom Zinkacetat

ab, gab viel Natriumamalgam zu und konnte darauf das p-Methoxyphenyläthylamin isolieren.

Eine Reihe weiterer Verfahren wurde zur Reduktion von Arylnitroolefinen herangezogen, darunter die Elektrolyse. Mit ihrer Hilfe konnten K. H. Slotta und G. Szyszka<sup>188</sup> auch im Kern nitrosubstituierte  $\omega$ -Nitrostyrole zu Aminophenyläthylaminen reduzieren. In einer anderen Arbeit<sup>189</sup> berichten sie über die Synthese des Mescalins auf diesem Wege.

A. Skita und F. Keil<sup>190</sup> nahmen an, daß der Grund für schlechte Ausbeuten an Amin Nebenreaktionen von Zwischenstufen im wäßrigen Medium seien und stellten deshalb einen kolloiden Platinkatalysator her, der in wasserfreiem Medium arbeitete. Mit diesem hydrierten sie substituierte Nitrostyrole zu den entsprechenden Aminen.

Ein großer Fortschritt bei der katalytischen Hydrierung der Nitrostyrole wurde erzielt, als man erkannte, daß die Gegenwart einer starken anorganischen Säure wie Schwefelsäure die Reduktion sehr begünstigt<sup>191,192</sup>.

Für die katalytische Hydrierung von  $\alpha$ -Nitrostilbenen, die größere Schwierigkeiten als die der Nitrostyrole bereitete, geben W. D. McPhee und Mitarbeiter<sup>193</sup> ein einfaches Verfahren an.

Obwohl die einstufige Reduktion zu jener Zeit bereits gut durchgearbeitet war, zog A. Lindemann<sup>194</sup> beim 2,3-Dimethoxy- $\omega$ -nitrostyrol eine Arbeitsweise in zwei Stufen vor.

O. Süs, W. Schaefer und M. Grundkötter<sup>195</sup> berichten über eine überraschend verlaufene Hydrierung

von  $\alpha$ -Nitro-  $\beta, \beta$ -dimethylacrylsäureäthylester. Sie wurde in Essigsäurehydrid mit Raney-Nickel als Katalysator durchgeführt und ergab ein Produkt, in dem die  $C=C$ -Doppelbindung nicht hydriert wurde, den  $\alpha$ -Acetamino-  $\beta, \beta$ -dimethylacrylsäureäthylester.

Die Reduktion rein aliphatischer Nitroalkene nach den bisher erwähnten Methoden wird in der Literatur fast nicht genannt; Ausnahmen sind das Béchamp-Verfahren mit Eisen und Salzsäure<sup>49</sup> und die Addition von Grignard-Verbindungen<sup>121</sup>.

Ein universelles Reduktionsmittel, das bei Nitroolefinen der verschiedensten Art zum Erfolg führt, ist das Lithiumaluminiumhydrid. Wie R. T. Gilsdorf und F. F. Nord<sup>196</sup> zeigten, erfolgt die Reduktion stufenweise. Die  $C=C$ -Doppelbindung wird vor der Nitrogruppe reduziert. Die Autoren konnten durch Einhalten bestimmter Versuchsbedingungen Amin, Hydroxylaminderivat, Oxim oder Nitroparaffin erzeugen. Die Feststellung über die Reihenfolge der Reduktion wird durch eine Publikation von D. J. Cook und Mitarbeitern<sup>197</sup> illustriert, die durch Anwendung eines  $LiAlH_4$ -Unterschusses ein hoch fluoriertes Nitropenten zum entsprechenden Nitropentan reduzierten.

Auch bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid stand das Bestreben, Phenyläthylaminderivate darzustellen, im Vordergrund; hier seien nur einige Arbeiten angeführt<sup>198-201</sup>.

### c) Polymerisation

Die Polymerisation der Nitroolefine, bei unseren

Arbeiten eine durchweg unerwünschte Erscheinung, war bereits 1919 Gegenstand einer Untersuchung von H. Wieland und E. Sakellarios<sup>111</sup>, die Nitroäthylen polymerisierten. Es folgten Publikationen über die Polymerisation von 1- und 2-Nitropropen-(1)<sup>43,44,202,203</sup>.

Neuere Arbeiten auf diesem Gebiet befassen sich besonders mit der Polymerisation von 2-Nitroolefinen. R. C. Sovish und W. Boettcher<sup>204</sup> führten Versuche mit 2-Nitro-buten-(1), -penten-(1) und -octen-(1) durch. Wegen der Wirkung der Nitrogruppe im Olefin ist zu erwarten, daß die Polymerisation anionisch verläuft; sie wird in der Tat von vielen Basen katalysiert. Die Autoren wendeten elf verschiedene Katalysatoren an, darunter Butyllithium, Natriumhydrid und das homogene System Natriumcyanid - Dimethylformamid<sup>205</sup>. Es wurden Molekulargewichte zwischen 1000 und 5000 erreicht. Bemerkenswert ist, daß mit tertiären Aminen und Phosphinen keine Polymerisation eintrat.

Von R. Sattelmeyer und K. Hamann<sup>206</sup> sowie von K. Höfelmann und Mitarbeitern<sup>207</sup> sind Arbeiten über die Polymerisation von 2-Nitropropen-(1) und 2-Nitrobuten-(1) erschienen.

#### d) Photochemisches Verhalten

Läßt man ultraviolettes oder sichtbares Licht auf ungesättigte Nitroverbindungen einwirken, so können Umlagerungen oder Dimerisierungen eintreten. Häufig wird die Bestrahlung mit UV-Licht zur Umwandlung eines trans-Nitroolefins in sein cis-Isomeres angewendet<sup>94,208,209</sup>.

O. L. Chapman und Mitarbeiter<sup>210</sup> entdeckten die photochemische Umlagerung eines konjugierten Nitroolefins in das Monoxim eines 1,2-Diketons. Bei 2-Nitrofuran und 2-Nitropyrrol wurde die analoge Reaktion gefunden<sup>211</sup>.

An  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Nitroderivaten des Cholesterins<sup>212</sup> und eines Zuckers<sup>213</sup> wurden ebenfalls photochemische Umwandlungen beobachtet.

Unter dem Einfluß des ultravioletten Lichts können sich zwei Nitroalkenmoleküle zu Dimeren zusammenlagern. Dabei entstehen stets Derivate des Dinitrocyclobutans; die beiden Nitrogruppen können sowohl 1,2- als auch 1,3-Stellung am Cyclobutanring einnehmen<sup>214, 215</sup>.

In einer der neuesten Veröffentlichungen auf diesem Gebiet berichten D. B. Miller, P. W. Flanagan und H. Shechter<sup>216</sup> über die Photodimerisierung von trans- $\beta$ -Nitrostyrol. Die Autoren benutzten eine originelle Arbeitstechnik. Sie stellten Schälchen mit dem Nitroolefin auf ein Hausdach und ließen sie einige Wochen lang von der Wintersonne bescheinen. Im Sommer ergab das Verfahren schlechte Ausbeuten an Photodimeren, weil nach ein paar Tagen ein flüssiges Produkt entstand. Die erhaltenen Diphenyldinitrocyclobutane wurden säulen- und dünnschichtchromatographisch getrennt.

Ein französischer Arbeitskreis erreichte durch Bestrahlung mit UV-Licht die Kondensation  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Aldehyde mit Nitroolefinen<sup>217</sup>.

Photochrome Erscheinungen wurden von A. L. Bluhm und J. Weinstein<sup>218</sup> an Nitrostyrolen gefunden.

Trans-Verbindungen zeigten keine Photochromie, konnten aber durch vorherige Belichtung mit ultravioletttem Licht in cis-Isomere umgewandelt werden, bei denen der Effekt eintrat.

#### e) Sonstige Reaktionen

Bei der Nef-Reaktion wird die Nitrogruppe als Distickstoffmonoxid aus Nitroparaffinen eliminiert unter Bildung von Aldehyden oder Ketonen. Für diese Umsetzung werden vorher Substanzen mit aktivierten C-H-Bindungen an Nitroolefine angelagert, so daß eine gesättigte Verbindung entsteht<sup>139,140,219</sup>.

Das Addukt von  $\alpha$ -Nitrostilben mit Acetessigester gibt keine Nef-Reaktion, sondern spaltet mit alkoholischem Alkali salpetrige Säure ab, wobei ein Dihydrofuran derivat entsteht<sup>220</sup>.

Zwei weitere basenkatalysierte Ringschlüsse von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Nitroverbindungen mit Carbonylverbindungen unter Austritt von salpetriger Säure beschreiben A. S. Sopova und Mitarbeiter<sup>221</sup> sowie B. S. Thyagarajan und P. V. Gopalakrishnan<sup>222</sup>. Ein intramolekularer Ringschluß eines konjugierten Nitroolefins wurde ebenfalls gefunden<sup>223,224</sup>.

$\alpha, \beta$ -ungesättigte Nitroverbindungen, die am  $\beta$ -C-Atom zwei Substituenten tragen, lassen sich elektrolytisch zu Anionenradikalen reduzieren. Diese Reaktion diente A. Berndt<sup>225-227</sup> zur Untersuchung der Hyperkonjugation in verdrillten Radikalen.

### 1.3 Dreikohlenstoff-Tautomerie

Die Dreikohlenstoff-Tautomerie stellt eine spezielle Form der allgemeinen Erscheinung der Tautomerie dar. Voraussetzung für Tautomerie ist die Existenz einer beweglichen Doppelbindung innerhalb einer Anordnung von benachbarten Atomen, die zur Ausbildung von Doppelbindungen befähigt sein müssen. Die Tautomeren können sich dann durch die Wanderung einer leicht beweglichen Gruppe oder eines Atoms ineinander umwandeln - dies führt zu einem Tautomeriegleichgewicht. Man spricht von Kationotropie oder Anionotropie, wenn bei der tautomeren Umlagerung ein Kation bzw. ein Anion wandert.

In der organischen Chemie ist die Prototropie sehr verbreitet, die nach dem oben Gesagten an Systemen auftritt, bei denen die Doppelbindung unter Wanderung eines Protons verschoben wird. Die reinen Tautomeren sind als chemisch verschiedene Individuen prinzipiell isolierbar, können aber praktisch vielfach nicht gefaßt werden, weil die Gleichgewichtseinstellung zu schnell abläuft. Dies ist besonders dann der Fall, wenn an dem tautomeriefähigen System Atome mit hoher Elektronegativität wie Sauerstoff und Stickstoff beteiligt sind<sup>228</sup>.

Ein Drei-Kohlenstoff-System bedarf zur Tautomerenumwandlung der Aktivierung durch eine elektronenziehende Gruppe Y:



Die Gruppe Y ist besonders wirksam, wenn ihre Elektronenacceptorwirkung außer durch induktiven auch durch mesomeren Effekt zustande kommt wie bei der

Carbonyl- und der Nitrogruppe. Diese sogenannte aktivierende Gruppe bestimmt im wesentlichen die Beweglichkeit des Systems und die Geschwindigkeit der Einstellung eines Tautomeriegleichgewichts. Die Gleichgewichtslage wird beeinflusst einerseits durch mögliche Konjugation der Doppelbindung mit Mehrfachbindungen in der aktivierenden Gruppe, andererseits durch sterische und induktive Effekte, die die übrigen Substituenten im Molekül ausüben.

Umfangreiche Arbeiten über die Dreikohlenstoff-Tautomerie wurden in den Jahren um 1925 in England von R. P. Linstead, G. A. R. Kon und C. K. Ingold mit Mitarbeitern durchgeführt<sup>27,229-237</sup>. Seither sind bis in die neueste Zeit laufend weitere Ergebnisse über Gleichgewichte und Umlagerungen dieser Art publiziert worden.

Die Einstellung eines Tautomeriegleichgewichts läßt sich manchmal allein durch Wärmezufuhr erreichen<sup>238,239</sup>, meist werden aber Katalysatoren dazu verwendet. Für eine große Zahl von Olefinen, die mit Carboxyl-, Cyano-, Carbonyl-, Alkoxy-carbonyl- und anderen Gruppen substituiert sind, haben sich Brönstedt-Säuren und -Basen als Katalysatoren bewährt, doch konnten G. Hesse und V. Jäger auch mit saurem Aluminiumoxid eine Tautomerisierung bewirken<sup>94</sup>.

An  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren und Estern sind bereits photochemische Isomerisierungen durchgeführt worden<sup>240</sup>.

Die Tautomeren des Mesityloxids wandeln sich sowohl unter saurer als auch unter basischer Katalyse um<sup>241</sup>, ebenso ist es mit 2-Phenylbutenen<sup>242,244</sup>.

F. Asinger und Mitarbeiter<sup>245</sup> fanden eine Umlagerung, bei der nicht das als Katalysator zugegebene Kalium-tertiärbutylat, sondern ein Salz, das dieses mit dem Lösungsmittel Dimethylsulfoxid bildete, wirksam war.

Bei D. J. Cram<sup>246</sup> findet man eine Zusammenstellung der Literatur über Doppelbindungsisomerisierungen bis 1965, und P. Werkhoff<sup>247</sup> gibt einen Überblick über Arbeiten bis 1969.

Neue Untersuchungen über die Prototropie von ungesättigten Aminen wurden von M. Rivière und A. Lattes<sup>248</sup> durchgeführt. Dieses Gebiet war schon früher von den gleichen und anderen Autoren<sup>250-252</sup> bearbeitet worden. Über Prototropie unter Beteiligung einer  $C\equiv C$ -Dreifachbindung berichten J. Grimaldi und M. Bertrand<sup>253</sup>. S. Bank<sup>254</sup> untersuchte eine Reihe von Base-Lösungsmittelsystemen an Hand einer Olefin-Isomerisierung und fand Reaktionsgeschwindigkeiten, die über elf Zehnerpotenzen variierten.

Mit seltenen Katalysatoren arbeiteten J. Blum und V. Becker<sup>255</sup>, die 1,4-Diarylbutene mit Ru-Phosphin-Komplexen isomerisierten.

Die Tautomerenumwandlung der Nitroolefine findet im allgemeinen nur in Gegenwart von Basen statt. Dies ist verständlich, wenn man sich die starke Elektronenacceptorwirkung der Nitrogruppe vor Augen hält. Treten in einem Nitroalken keine besonderen sterischen und induktiven Effekte oder Hyperkonjugation auf, so ist die tautomere Form die energieärmste, bei der die Doppelbindung in Konjugation zur Nitrogruppe steht, und hat den größten Anteil am Gleichgewicht. Zur Umlagerung in die dekonjugierte Form muß die Konjugationsenergie aufgewen-

det werden. Daher steigt in solchen Fällen mit zunehmender Temperatur der Anteil der dekonjugierten Form im Gleichgewicht, wie es von G. Hesse, R. Hatz und H. König<sup>256</sup> gefunden wurde.

Im Gegensatz dazu berichten E. S. Lipina und V. V. Perekalin<sup>257</sup> über ein Nitroolefin, dessen dekonjugierte Form auf Grund des räumlichen Baus begünstigt ist.

Mehrere Arbeiten befassen sich mit der Isomerisierung von Nitroalkenen in Gegenwart von Alkalimetallalkoholaten<sup>86,258,259</sup>.

Sekundäre<sup>260</sup> und tertiäre<sup>256,257</sup> Amine wurden ebenfalls zur Gleichgewichtseinstellung verwendet. Tertiäre Amine sind für die Isomerisierung von Nitroolefinen sehr gut geeignet, da sie die unvermeidliche Polymerisation auf ein Mindestmaß beschränken und Nebenreaktionen weitgehend unterdrücken<sup>256</sup>.

Tautomere Umlagerungen von Nitroalkenen durch Erhitzen werden in mehreren Beiträgen behandelt<sup>239, 247,261</sup>.

Eine basenkatalysierte 1,2-Umlagerung bei Nitropropenen fanden G. Hesse und V. Jäger<sup>93</sup>; aus dem gleichen Arbeitskreis wird über eine 1,3-Umlagerung berichtet<sup>262</sup>, die auch von C. A. Burkhard und J. F. Brown<sup>71</sup> beobachtet wurde.

#### 1.4 Geometrische Isomerie

Die cis-trans-Isomerisierung von Olefinen unter Einwirkung von Stickstoffdioxid dürfte eine der ältesten bekannten Isomerisierungen sein; ihre Entdeckung wird Boyle 1661 zugeschrieben (vgl. Lit.<sup>71</sup>). Zuerst wurde die cis-trans-Umwandlung bei höheren ungesättigten Fettsäuren und ihren Estern beobachtet; hier hat sie auch ein spektakuläres Ergebnis, nämlich die Verfestigung von flüssigen Fetten. Von dieser Anwendung erhielt sie den Namen Elaidin-Reaktion. J. Schmidt<sup>263</sup> wandelte mit Hilfe nitroser Gase Maleinsäure in Fumarsäure um. Die Elaidin-Reaktion wurde aufs neue von H. N. Griffith und T. P. Hilditch<sup>264</sup> aufgegriffen, die olefinische Fettsäuren mit Distickstofftrioxid behandelten.

H. Akimoto und Mitarbeiter<sup>265</sup> untersuchten vor kurzem die stickstoffdioxid-katalysierte geometrische Isomerisierung von Buten-(2) und Penten-(2) und bestimmten genaue Werte der Enthalpie und Entropie des Vorgangs.

Bei vielen einfachen und substituierten Olefinen wie Buten-(2) und Crotonsäure ist das trans-Isomere thermodynamisch stabiler, doch sind auch ungesättigte Verbindungen bekannt, z. B. 1,2-Dihalogenäthylene oder 1-Halogenpropene, die in der cis-Form stabiler sind. Über cis-trans-Isomerisierungen von Chlorpropenen und ungesättigten Nitrilen liegt ein Beitrag von J. W. Crump<sup>266</sup> vor.

Bei der dimerisierenden Reduktion von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyden mit Zink in Eisessig stellten Sa Le Thi Thuan und J. Wiemann<sup>267</sup> eine cis-trans-Umlagerung fest.

Über photochemische cis-trans-Isomerisierungen von Arylolefinen und Maleinsäureester berichten G. S. Hammond und Mitarbeiter<sup>268</sup>.

Lange Zeit fehlte es an einer Erklärung für die Stereospezifität der basenkatalysierten Isomerisierung von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung. H. Kloosterziel und J. A. A. van Drunen<sup>269</sup> bemühten sich um Abhilfe und untersuchten die Stabilität der intermediären Carbanionen mit Hilfe der Protonenresonanzspektroskopie. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß von den durch Deprotonierung der trans- bzw. cis-Olefine entstehenden 1,3-Dialkylallylanionen das trans-1, cis-3- bzw. cis-1, trans-3-Anion stabiler ist als die beiden anderen möglichen Isomeren. So ergibt sich zwanglos, daß sich bei kinetischer Kontrolle trans-Olefine in die cis-Formen umwandeln und umgekehrt.

Die gleichen Autoren studierten in früheren Arbeiten die Entstehung von cis-2-Olefinen aus terminalen Alkenen und fanden als Ursache die größere Stabilität von cis-Methylallylanionen gegenüber den trans-Anionen<sup>270,271</sup>.

S. J. Rhoads und Mitarbeiter<sup>272,273</sup> geben in zwei Beiträgen Gleichgewichtswerte geometrisch isomerer und tautomerer ungesättigter Ester und Enoläther. In der zweiten Mitteilung<sup>273</sup> werden Zahlenwerte für konjugative, sterische und polare Effekte von Alkyl-, Alkoxy- und Alkoxycarbonylsubstituenten angegeben.

R. S. Schwartz, H. Yokokawa und E. W. Graham<sup>244</sup> veröffentlichten kürzlich eine Studie des Gleichgewichts zwischen cis- und trans-2-Phenylbuten-(2) und 2-Phenylbuten-(1).

Die geometrischen Isomeren des 1-Nitropropens wurden von G. Hesse und V. Jäger<sup>94</sup> rein dargestellt und reversiblen Umlagerungen unterworfen.

Photochemische Umlagerungen von trans- zu cis-Nitroalkenen wurden von G. Descotes und Mitarbeitern durchgeführt<sup>274</sup>.

L. Leseticky und M. Prochazka<sup>275</sup> beschäftigten sich mit basenkatalysierten Isomerisierungen von cis- und trans-Nitropropenen und -butenen.

Über cis-trans-Isomere eines Kohlenhydrat-Nitroolefins berichtet ein kanadischer Arbeitskreis. Bei der Photolyse dieser Verbindung entsteht ein ungesättigtes Keton, das ebenfalls in geometrisch isomeren Formen vorliegt<sup>276</sup>.

## 2. Gaschromatische Verfahren

### 2.1 Qualitative und quantitative Analyse von Nitroolefin-Mehrkomponentensystemen

In früheren Arbeiten wurde die Zusammensetzung von Gemischen tautomerer Nitroalkene in der Regel mit Hilfe von IR- und NMR-Daten oder Brechungsindices bestimmt. Allen diesen Methoden haftet der Nachteil an, daß sie zur Verfolgung des kinetischen Ablaufs einer Isomerisierung zu unempfindlich sind; auch die Lage eines Gleichgewichts kann nicht exakt bestimmt werden, wenn einzelne Komponenten in geringen Konzentrationen anwesend sind.

Die Gas-Flüssig-Chromatographie überwindet diese Schwierigkeiten. Verwendet man für die Tautomerisierung einen geeigneten Katalysator, der vor der gaschromatographischen Trennung leicht entfernt werden kann, so hat man ein sehr gut geeignetes Analysenverfahren für die zu lösenden Probleme.

G. Hesse, R. Hatz und H. König<sup>256</sup> fanden eine solche Methode zur Bestimmung von Tautomeriegleichgewichten bei Nitroolefinen. Die wichtigste Neuerung bei diesem Verfahren ist eine spezielle Säulenfüllung, die sowohl Umlagerungen auf der Trennsäule verhindert als auch den Katalysator unschädlich macht. Kieselgur für die Gaschromatographie besitzt in der Lieferform basische Zentren, die eine Umwandlung von Tautomeren auf der Säule während der Trennung katalysieren können. Eine solche Umwandlung zeigt sich in der Praxis durch das Auftreten von zwei oder mehr Peaks mit dazwischenliegendem Plateau bei der Aufgabe von reinen

Substanzen auf die Trennsäule. Der Ausweg bestand in diesem Falle in der Vorbelegung des Kieselgur-trägers mit sirupöser Phosphorsäure. Damit ergaben sich zwei Vorteile: erstens verschwand die katalytische Aktivität der Säule, zweitens wurde der basische Katalysator am Kopf der Säule festgehalten. Trialkylamine eignen sich, wie schon früher dargelegt (vgl. Kap. 1.3), besonders gut zur Tautomerisierung von Nitroolefinen. Sie sind zudem mit letzteren in jedem Verhältnis mischbar, und die niederen Glieder der Reihe sind leichtflüchtig.

Die gaschromatographische Analysenmethode hat den wesentlichen Vorteil, daß die Komponenten eines Gemisches quantitativ getrennt werden, bevor sie zur Analyse gelangen. Daher ist nicht zu befürchten, daß das Analysenergebnis durch Wechselwirkung der Komponenten oder durch Nebenprodukte verfälscht wird, wie es bei spektroskopischen Messungen möglich ist. Ein weiterer Vorzug der Gaschromatographie ist der sehr geringe Substanzbedarf. Für eine vollständige Analyse eines Gemisches tautomerer Nitroolefine wurden meist nur etwa 0,1 mg Substanz benötigt. Dadurch wird gewährleistet, daß der kinetische Ablauf einer Tautomerisierung durch die Probenentnahme nicht gestört wird.

Bei der gaschromatographischen Analyse von isomeren Nitrobutenen stellte sich heraus, daß unter den zuerst gewählten Bedingungen<sup>256</sup> geometrische Isomerisierungen eintraten. Um diesem Mangel abzu- helfen, wurde von der Überlegung ausgegangen, daß geringere Oberflächenaktivität, kürzere Verweilzeit auf der Säule und niedrigere Temperatur das Ausmaß der Umwandlung einschränken müßten. Versuche in

dieser Richtung brachten das gewünschte Ergebnis - die cis-trans-Umlagerung blieb in Grenzen von 0,1 % bis 0,3 %. Im einzelnen wurden folgende Maßnahmen durchgeführt:

- a) Senkung der Säulentemperatur um 30° C,
- b) Ersatz des Kieselgur-Trägers durch Chromosorb G,
- c) Verringerung der Belegung mit Trennflüssigkeit auf ein Drittel des ursprünglichen Wertes.

Da die niedrigere Belegung des Trägers auch eine geringere Belastbarkeit der Trennsäule mit sich brachte, wurde wegen seiner höheren Empfindlichkeit ein Flammenionisationsdetektor verwendet. Die Länge der Trennsäule konnte von 2 m auf 5 m gesteigert werden, ohne daß die Retentionszeiten, die sich auf der kürzeren, aber höher belegten Säule ergaben, überschritten wurden.

Soll die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Analysenverfahrens ausgeschöpft werden, so ist eine Eichung des chromatographischen Trennsystems mit dem verwendeten Detektor erforderlich. Es muß sichergestellt sein, daß der Responzfaktor des Detektors für alle auftretenden Isomeren über den ganzen vorkommenden Konzentrationsbereich konstant bleibt. Der Flammenionisationsdetektor gehört einer Gruppe von Detektoren an, für welche gilt<sup>277</sup>:

$$S_i = a_i \cdot c_i$$

$S_i$ : Meßgröße;  $a_i$ : Proportionalitätsfaktor (engl. response);  $c_i$ : Konzentration der Komponente i im Trägergas.

Detektoren, die dieser Gesetzmäßigkeit unterliegen, werden auch als Detektoren 1. Art bezeichnet<sup>278</sup>.

Zur Eichung wurden die reinen Tautomeren zusammengewogen, die Gaschromatogramme der Mischungen aufgenommen, die Peakflächen der Komponenten bestimmt

und gegen die Einwaagekonzentration aufgetragen. Es resultierte eine Gerade mit  $45^\circ$  Neigung, wie Abb. 1 zeigt. Das bedeutet, daß die Peakflächen der einzelnen Isomeren, bezogen auf die Summe aller Peakflächen eines Chromatogramms, direkt ihren Anteil im Gemisch ergeben, falls Eichung und Analyse unter gleichen Bedingungen erfolgen.

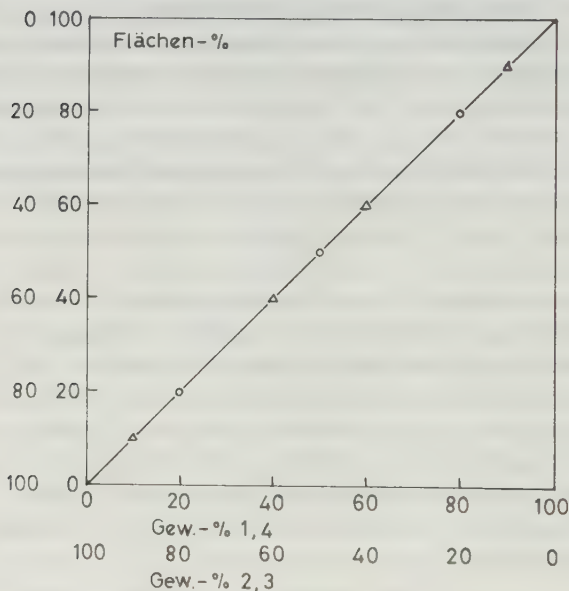


Abb. 1 Eichkurve für die Nitro-  
olefine 1, 2, 3, 4

Für die Auswertung der Gaschromatogramme stand nicht ständig ein Integrator zur Verfügung, so daß ein erheblicher Teil durch Handauswertung bestimmt werden

mußte. Dazu wurde die Cremersche Näherungsmethode<sup>281,282</sup> gewählt. Die Näherung besteht darin, daß statt der Fläche unter der Gaußkurve eines idealen Peaks eine Dreiecksfläche nach  $h \cdot b_{1/2}$  berechnet wird ( $h$  = Peakhöhe;  $b_{1/2}$  = Peakbreite in halber Höhe). Dieser Flächenwert ist gegenüber dem Gaußkurvenintegral etwa 6 % zu klein<sup>283</sup>. In einem Chromatogramm mit sehr ähnlichen Peaks mittelt sich dieser Fehler heraus. Daher wurden die Bedingungen der gaschromatographischen Trennung so optimiert, daß alle Komponenten eines Nitroolefin-gemisches symmetrische Peaks ergaben. Sobald die Banden eines Chromatogramms unsymmetrisch zu werden begannen, wurde die Trennsäule durch eine neue ersetzt.

Die Anwendung der Gaschromatographie bei kinetischen und thermodynamischen Untersuchungen ist noch nicht alt. F. H. Pollard und Mitarbeiter<sup>279</sup> wandten 1954 wohl als erste gaschromatographische Methoden bei der Verfolgung der thermischen Zersetzung von Äthylnitrit an. Danach stieg die Zahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet jedes Jahr um ein Vielfaches. Eine tabellarische Übersicht der bis 1961 erschienenen Arbeiten findet man bei S. Dal Nogare und R. S. Juvet<sup>280</sup>.

Einige Beiträge zur Kinetik von Isomerisierungen unter Verwendung von gaschromatographischen Verfahren liegen bereits vor<sup>284-286</sup>. Die Untersuchungen über Nitroolefine aus dem Arbeitskreis von G. Hesse<sup>93,94,256,262</sup> wurden ausnahmslos mit Hilfe der Gaschromatographie durchgeführt.

Weiter oben wurde bereits auf die Umlagerungen hingewiesen, die ungesättigte Nitroverbindungen

auf bestimmten Trennsäulen erleiden können. Während hierfür basische Zentren verantwortlich waren, kann eine Säule auch eine saure Katalyse bewirken. M. B. Evans<sup>287</sup> berichtet über molekulare Umlagerungen von Olefinen auf Adsorptionssäulen in der Gas-Flüssig-Chromatographie. Er beobachtete Wasserabspaltungen aus Allylalkoholen, Tautomerisierungen von Methyl-octenen und Limonen und Cyclisierung von Dihydromyrcen, nach seinen Angaben die erste Ringschlußreaktion auf einer gaschromatographischen Säule. Für alle aufgeführten Vorgänge macht Evans Protonenabgabe von Si-OH-Gruppen des Trägers verantwortlich.

## 2.2 Präparative gaschromatographische Trennung

Die Gewinnung von Substanzen mit gleichem Molekulargewicht und unterschiedlicher Struktur in hoher Reinheit bereitet meist Schwierigkeiten. Die für Flüssigkeiten in Frage kommende fraktionierende Destillation erfordert spezielle Apparaturen, z. B. eine Drehbandkolonne, wie sie auch in dieser Arbeit benützt wurde. Jedoch konnten auf diesem Weg besonders die leichter flüchtigen Komponenten eines Tautomerengemisches nicht ganz rein erhalten werden. Für die relativ flüchtigen Nitrobutene war die präparative Gaschromatographie die Methode der Wahl.

Die Erweiterung einer analytischen Trennung zum präparativen Verfahren bringt vor allem apparative Probleme mit sich. Die Kapazität der Säule muß gesteigert werden. Meist wird dies durch Vergrößerung des Säulenquerschnitts erzielt<sup>288</sup>, es gelingt aber auch durch automatisch repetierende Betriebsweise<sup>289</sup> oder durch Verwendung von mehreren parallel geschalteten Trennsäulen<sup>290</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurden die ersten beiden der genannten Möglichkeiten ausgenutzt. Die verwendete Säule hatte eine lichte Weite von 8 mm und gab somit noch keine Probleme mit unterschiedlicher Trägergasströmung infolge ungleichmäßiger Packung in der Säule.

Die automatische Betriebsweise, die bei unseren zwei präparativen Gaschromatographen möglich ist, aber nur bei dem neueren Gerät (Hupe-Busch) angewendet wurde, zeigte bei der Trennung der Nitrobutene ihre Grenzen. Dosierte man leicht polymerisierbare Substanzen, so schlugen sich Polymere im Einspritz-

block und dessen engen Zu- und Ableitungen nieder. Als Folge davon spritzt die automatische Dosier-  
vorrichtung weniger als die vorbestimmte Menge ein. Darauf gerät die vom Schreiberausschlag gesteuerte  
Probensammelautomatik außer Takt und die getrenn-  
ten reinen Isomeren laufen in eine falsche Kühl-  
falle. Eine gründliche Reinigung des Einlaßsystems  
bringt nur für kurze Zeit Abhilfe. Daher wurde der  
größte Teil der Substanzen bei manuellem Betrieb  
gesammelt.

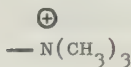
Für die Reinheit der eluierten Verbindungen ist  
es wichtig, daß man die Trennflüssigkeit bei einer  
Temperatur möglichst weit unterhalb ihrer Grenz-  
temperatur benutzt. Bei höherer Temperatur können  
die Trennflüssigkeiten einen nennenswerten Dampf-  
druck erreichen, in beträchtlicher Menge abdamp-  
fen und das gewonnene Produkt verunreinigen.  
Tückisch an dieser Verunreinigung ist, daß sie  
bei der gaschromatographischen Analyse unter  
gleichen Bedingungen nicht erkannt werden kann.  
Daher wurden, wo die Menge ausreichte, die ge-  
trennten Proben nochmals destilliert.

### 3. Ionenaustauscher als Katalysatoren

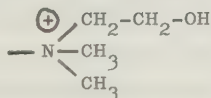
Die verwendeten organischen Ionenaustauscher bestehen aus einer polymeren Matrix, die aus Styrol und Divinylbenzol als Vernetzer dargestellt wird. Durch Sulfonierung des Polystyrols erhält man Kationenaustauscher. Dagegen führt Chlormethylierung und folgende Aminierung zu Anionenaustauschern. Die Basizität der Anionenaustauscher läßt sich durch die Art des eingesetztenamins abstimmen. Verwendet man für die Aminierung ein sekundäres Amin, so ergibt sich auf der Matrix eine schwach basische tertiäre Aminogruppe. Setzt man ein tertiäres Amin ein, so führt man eine stark basische quartäre Ammoniumgruppe ein.

Diese durch kovalente Bindung mit dem Kunstharz verknüpften funktionellen Gruppen bezeichnet man als Festionen. Das austauschbare Ion besitzt eine dem Festion entgegengesetzte Ladung und wird als Gegenion bezeichnet. Anionenaustauscher werden meist mit Chlorid als Gegenion geliefert.

Die stark basischen Anionenaustauscher sind bei manchen Herstellern in zwei Typen erhältlich, die sich im Festion folgendermaßen unterscheiden:



Typ I



Typ II

Neben den klassischen gelartigen Harzen sind seit etwa 10 Jahren auch sogenannte makroretikuläre oder makroporöse Ionenaustauscher auf dem Markt.

Diese haben eine größere äußere Oberfläche, die die schnelle Einstellung eines Austauschgleichgewichts begünstigt und sind für organische Lösungsmittel besser geeignet als die Gel-Typen.

Die Isomerisierungen mit Anionenaustauschern wurden sowohl im chromatographischen Trennrohr als auch im Satzbetrieb durchgeführt. Beim letzteren Verfahren wurden allerdings die Lösungen der Nitroolefine nicht einfach über dem Austauscher stehen gelassen, sondern durch intensives Rühren für eine gute Vermischung der beiden Phasen gesorgt.

Die Gleichgewichtseinstellung wurde meist über eine Zeit von mehreren Wochen verfolgt. Es zeigte sich, daß die zum Rühren verwendeten Magnetstäbchen allmählich die Körnchen des Austauschers zu Staub zerrieben. Eine Änderung des Verteilungsgrades während der Tautomerisierung war aber unerwünscht. Daher wurde die Bewegung auf andere Weise bewerkstelligt. Das Isomerisierungsgefäß wurde in eine Klammer eingespannt, die auf einer horizontal angeordneten Motorwelle saß. Bei Drehung des Motors rotierte das Gläschen in der gleichen Weise wie ein Butterfaß.

Die Literatur über Kunstharz-Ionenaustauscher ist bereits recht umfangreich. Man findet sowohl allgemeine Übersichten<sup>291,292</sup> als auch Arbeiten über die Katalyse mit Anionenaustauschern. Beispielsweise wurden basische Austauscher bei der Kondensation von Nitroparaffinen mit Aldehyden und Ketonen<sup>20,293</sup>, anderen Kondensationen<sup>294</sup>, der Michael-Addition<sup>295</sup>, der Cyanäthylierung von Alkoholen<sup>296</sup> und der Bildung von Nicotinamid aus Nicotinnitril<sup>297</sup> verwendet.

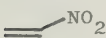
#### 4. Spektroskopische Eigenschaften der Nitroolefine

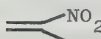
##### 4.1 Ultravioletspektren

Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beobachtet man  $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Übergänge der Nitroolefine. Wie zu erwarten ist, zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Absorption konjugierter und nicht konjugierter Nitroalkene.

Während das Absorptionsmaximum der  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Nitroverbindungen im Bereich der isolierten C=C-Doppelbindung (190 - 200 nm) liegt, findet man bei den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Isomeren eine bathochrom verschobene Absorptionsbande, die auf den konjugierten Chromophor  $>C=C-NO_2$  zurückzuführen ist.

Tabelle 1      Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten einiger Nitroolefine

| Verbindung                                                                                   | $\lambda_{\max}$ in nm | $\epsilon$ | Lit.    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------|---------|
|             | 215                    | 7100       | 298     |
|            | 225                    | 10300      | 94, 102 |
|           | 227,5                  | 8400       | 94      |
|           | 203,5                  | 10800      | 94      |
|  <u>1</u> | 204                    | 3700       |         |
|           | 213                    | 2600       | 256     |
|  <u>2</u> | 241                    | 4200       |         |

| Verbindung                                                                                 | $\lambda_{\text{max}}$ in nm | $\epsilon$ | Lit. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------|------|
|  <u>3</u> | 236                          | 6300       |      |
|  <u>2</u> | 250                          | 3900       | 256  |
|  <u>4</u> | 223                          | 5600       |      |

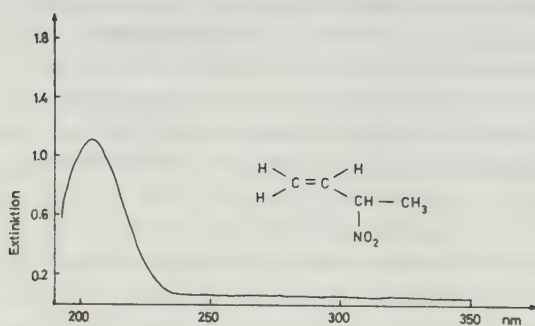


Abb. 2 UV-Spektrum von 3-Nitrobuten-(1) 1

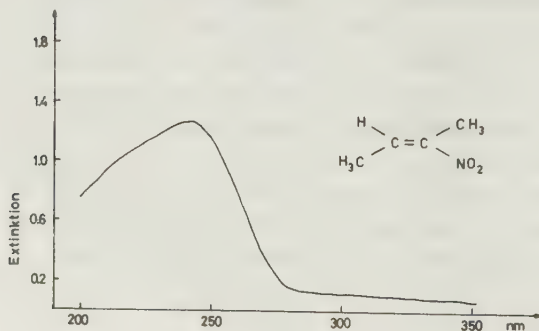


Abb. 3 UV-Spektrum von (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2

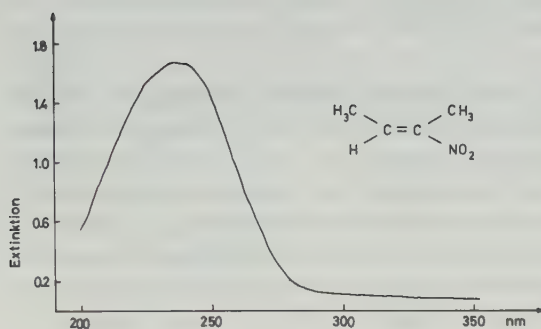


Abb. 4 UV-Spektrum von (E)-2-Nitrobuten-(2) 3

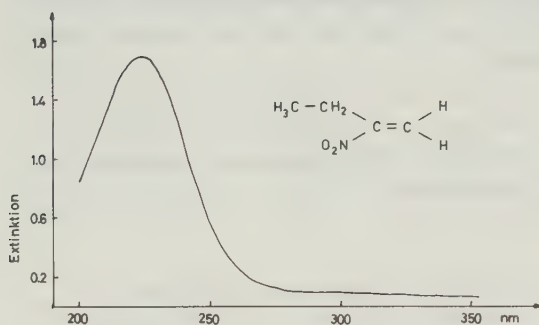


Abb. 5 UV-Spektrum von 2-Nitrobuten-(1) 4

Die von einem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der isolierten Nitrogruppe herrührende Bande um 270 nm ist bei den untersuchten Nitroolefinen nicht zu erkennen.  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone zeigen dagegen deut-

lich eine bathochrom verschobene Carbonylabsorption.

Wellenlänge und Intensität der Lichtabsorption werden außer von der Konjugation der C=C-Doppelbindung mit der Nitrogruppe stark von Alkylsubstituenten beeinflusst. Die Wellenlänge des Hauptabsorptionsmaximums läßt sich aus Inkrementen der vorhandenen Alkylgruppen berechnen, wobei eine Methylgruppe einen Beitrag  $\Delta\lambda \approx 10$  nm liefert. Ein schönes Beispiel ist der regelmäßige Gang von  $\lambda_{\max}$  in der Reihe Nitroäthylen - 1-Nitropropen-(1) - 2-Nitrobuten-(2) (siehe Tabelle 1).

Konjugierte Nitroolefine zeigen höhere Extinktion als dekonjugierte (Ausnahme: 3-Nitropropen-(1)<sup>94</sup>). Bei den konjugierten Verbindungen hängt die Intensität der Banden außerdem von der Stellung der Alkylsubstituenten ab.

Ein starker Rückgang der Extinktion ist festzustellen, wenn die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -cis-Stellung substituiert ist, dagegen erhöht eine  $\beta$ -trans-ständige Methylgruppe die Extinktion.

Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man die Geometrie eines Nitroolefinmoleküls betrachtet. Damit die  $\pi$ -Orbitale der beiden Doppelbindungen sich überlappen können, müssen sie koplanar eingestellt sein. Der Eintritt von Substituenten in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -cis-Position führt durch sterischen Zwang zu einer Abweichung von der Koplanarität, die eine Verminderung der Resonanzenergie zur Folge hat.

Dieser Zusammenhang geht ebenfalls aus Tabelle 1 hervor. Allein der Wechsel der Methylgruppe von der trans- in die cis-Stellung bei 1-Nitropropen-(1)

und 2-Nitrobuten-(2) läßt den molaren Extinktionskoeffizienten um rund 2000 l. Mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> absinken. Beim dreifach methylsubstituierten Nitroäthylen schließlich gelangt man mit einem  $\epsilon$ -Wert von 3900 bereits in den Bereich der dekonjugierten Nitroolefine.

Die Erhöhung der Extinktion andererseits, die bei  $\beta$ -trans-ständigen Methylgruppen auftritt, läßt sich durch Hyperkonjugation erklären. Sehr deutlich tritt der Effekt beim Vergleich von Nitroäthylen ( $\epsilon$  = 7100) und trans-1-Nitropropen-(1) ( $\epsilon$  = 10300) zutage.

Die UV-Spektren bieten somit die Möglichkeit, eindeutig zwischen dekonjugierten und konjugierten Nitroolefinen zu unterscheiden.

#### 4.2 Infrarotspektren

Die  $C=C$ -Valenzschwingung ist bei den untersuchten Nitroolefinen nur sehr wenig gegenüber der Lage in reinen Olefinen verschoben.

Die beiden Valenzschwingungen der Nitrogruppe, die intensitätsstärksten Banden des IR-Spektrums, bieten die Möglichkeit, zwischen konjugierten und nichtkonjugierten Nitroalkenen zu unterscheiden.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Frequenzen von symmetrischer und asymmetrischer  $NO_2$ -Valenzschwingung,  $C=C$ -Valenzschwingung und olefinischer  $C-H$ -Valenz- und Deformationsschwingungen. Folgende Abkürzungen werden verwendet:

|        |                        |
|--------|------------------------|
| as     | asymmetrisch           |
| sym    | symmetrisch            |
| Def.   | Deformationsschwingung |
| o.o.p. | out of plane           |
| ol     | olefinisch             |
| ss     | sehr stark             |
| s      | stark                  |
| m      | mittel                 |
| w      | schwach                |

Tabelle 2 IR-Daten einiger Nitroolefine

|                                                                                     | $\nu_{\text{NO}_2}$ as | $\nu_{\text{NO}_2}$ sym | $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ | $\nu_{\text{C-H}}$ ol | $\delta_{\text{C-H}}$ o.o.p. | $\delta_{\text{CH}_3}$ as | $\delta_{\text{CH}_3}$ sym |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------------|
|  | 1555 ss                | 1360 s                  | 1648 w                    | 3100                  | 992<br>945                   | 1454                      | 1387                       |
|  | 1523 ss                | 1345 ss                 | 1685 m                    | 3040                  | 845                          | 1455<br>1437              | 1387<br>1320               |
|  | 1522 ss                | 1340 ss                 | 1680 m                    | 3085                  | 837                          | 1455 sh<br>1438           | 1392<br>1328               |
|  | 1535 ss                | 1350 ss                 | 1663 w                    | 3135                  | 945<br>895                   | 1468                      | 1388                       |
|  | 1560 ss                | 1377 s                  | 1655                      | 3108<br>3040          | 992<br>946                   | 1440                      |                            |
|  | 1529 ss                | 1350 s                  | 1667                      | 3181<br>3075          | 947                          | 1447                      | 1387                       |
|  | 1525 ss                | 1350 s                  | 1667                      | --                    | --                           | --                        | --                         |

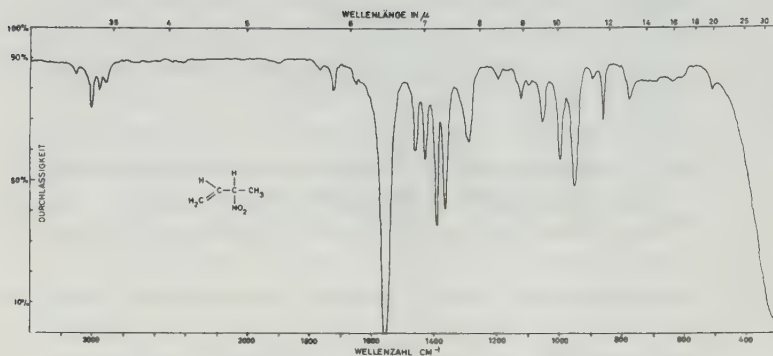


Abb. 6 IR-Spektrum von 3-Nitrobuten-(1) 1

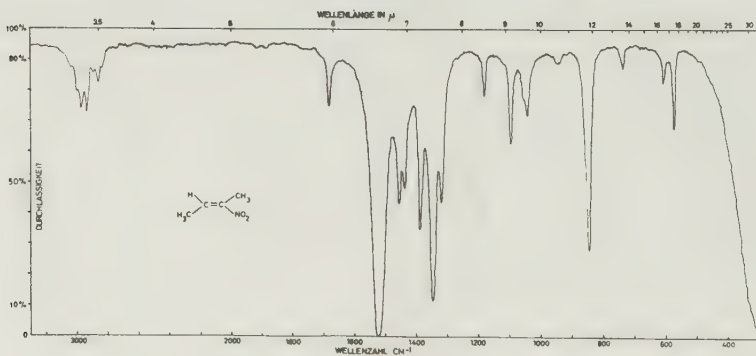


Abb. 7 IR-Spektrum von (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2

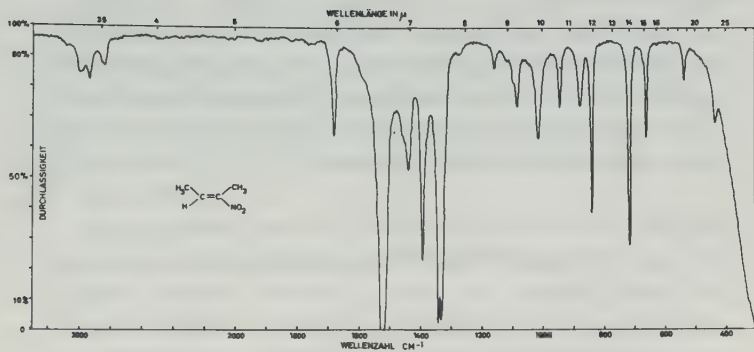


Abb. 8 IR-Spektrum von (E)-2-Nitrobuten-(2) 3

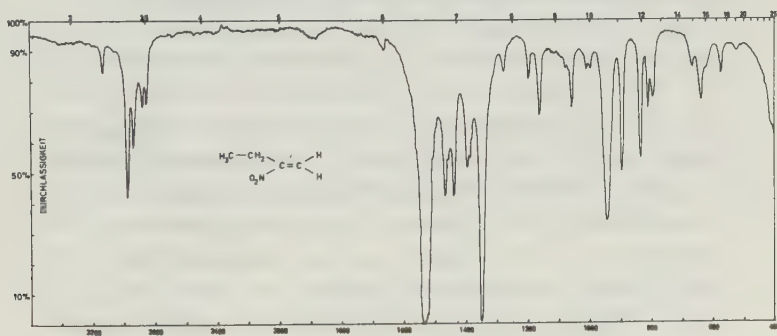


Abb. 9 IR-Spektrum von 2-Nitrobuten-(1) 4

### C=C-Valenzschwingung

Die IR-Absorption dieser Streckschwingung erscheint innerhalb des normalen Olefinbereiches und nimmt bei den untersuchten Nitroolefinen Werte zwischen 1648 und 1685  $\text{cm}^{-1}$  an. Bei den dekonjugierten Nitroalkenen liegen die entsprechenden Wellenzahlen um 20 bis 40  $\text{cm}^{-1}$  tiefer als bei den konjugierten.

Auffällig sind die starken Intensitätsunterschiede: bei innenständiger Doppelbindung treten mittelstarke bis starke Banden auf (Abb. 7 und 8), während Vinyl- und Vinylidennitroverbindungen (Abb. 6 und 9) sehr schwache Absorption zeigen; bei 3-Nitropropen-(1) ist die Bande praktisch verschwunden<sup>299</sup>.

### Symmetrische und asymmetrische Valenzschwingungen der Nitrogruppe

Für die Bande mit der höheren Wellenzahl, die der asymmetrischen Valenzschwingung entspricht, wurden Werte zwischen 1522 und 1560  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, die symmetrische Valenzschwingung lag zwischen 1340 und 1377  $\text{cm}^{-1}$ .

Da sich bei einem Tautomerenpaar die Wellenzahlen dieser Banden um 15 bis 30  $\text{cm}^{-1}$  unterscheiden, liegt es nahe, sie zur Bestimmung des Verhältnisses von konjugiertem und nichtkonjugiertem Nitroolefin zu verwenden. Die Genauigkeit solcher Analysen darf jedoch nicht überbewertet werden; wie sich gezeigt hat<sup>78</sup>, können dabei erhebliche Fehler gemacht werden.

Alkylsubstituenten üben kaum einen Einfluß auf die Lage der Banden aus. Beim Nitroäthylen ( $\nu_{\text{NO}_2}$  as 1530  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{NO}_2}$  sym 1350  $\text{cm}^{-1}$ ; Lit.<sup>103</sup>) führt der

schrittweise Ersatz von drei H-Atomen durch Methylgruppen nur zu einer Differenz von  $5\text{ cm}^{-1}$ .

Die auftretenden Intensitäten sind sehr stark und für beide Schwingungen gleich mit einer Ausnahme bei dekonjugierten Nitroolefinen: hier ist die symmetrische  $\text{NO}_2$ -Streckschwingung schwächer als die asymmetrische. Das entspricht dem Verhalten der Nitroalkane<sup>104</sup>.

#### Valenzschwingungen der olefinischen Protonen

Es treten Banden zwischen  $3040$  und  $3181\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Anwesenheit der Nitrogruppe führt also zu höheren Wellenzahlen als bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen<sup>300,301</sup>. Die Intensitäten der C—H-Valenzabsorptionen sind durchweg schwach.

#### Out of Plane - Deformationsschwingungen der Olefin-Wasserstoffatome

Diese IR-Absorptionen sind von großem Wert für die Strukturbestimmung der Nitroolefine. Durch die Wechselwirkung benachbarter Wasserstoffatome ergeben sich für die verschiedenen Substitutionstypen sehr charakteristische Frequenzen. Obwohl die Bandenlage in sehr weiten Grenzen ( $1000$  bis  $700\text{ cm}^{-1}$ ) variiert, bleiben die Wellenzahlen für eine gegebene Struktur sehr nahe bei den erwarteten Werten.

Die aufgeführten Vinylverbindungen 1 und 3-Nitropropen-(1) absorbieren beide bei  $992$  und  $945\text{ cm}^{-1}$ . Substitution am C-Atom 3 hat praktisch keinen Einfluß auf die Bandenlage.

Die Bande mit der höheren Wellenzahl wird der Twisting-, die andere der Wagging-Schwingung der Vinyl-Gruppierung zugeordnet.

Während die beiden genannten dekonjugierten Nitroolefine im Kohlenwasserstoffbereich absorbieren, erscheint die Deformationsschwingung bei der Vinylidenverbindung 4 um rund  $50\text{ cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben. Hier zeigt sich der Einfluß der konjugierten Nitrogruppe, der von der gleichen Größenordnung wie bei einer konjugierten Carbonylgruppe ist.

Die Verbindungen 2 und 3 absorbieren bei 845 bzw. bei  $837\text{ cm}^{-1}$ , an der oberen Grenze des für trisubstituierte Olefine beobachteten Bereichs. Die Banden entsprechen der Wagging-Schwingung des Olefin-Protons.

Zur Unterscheidung der geometrischen Isomeren 2 und 3 wurde u. a. die C—N—O-Deformationsschwingung der Nitrogruppe herangezogen. In 2 steht die  $\text{NO}_2$ -Gruppe cis zur raumerfüllenden Methylgruppe und ist daher bei Deformationen des C—N—O-Winkels stärker behindert als in 3, wo an der gleichen Stelle das kleine Proton steht. Dementsprechend findet man im Spektrum von 3 eine starke Bande bei  $715\text{ cm}^{-1}$ , bei 2 dagegen eine sehr schwache bei  $735\text{ cm}^{-1}$ .

Im fernen Infrarot finden sich noch zwei weitere Banden der Nitrogruppe:

|                    | Verbindung |          |          |          |
|--------------------|------------|----------|----------|----------|
| Zuordnung          | <u>1</u>   | <u>2</u> | <u>3</u> | <u>4</u> |
| $\text{NO}_2$ wag  | -          | 650      | 658      | 645      |
| $\text{NO}_2$ rock | 504        | 575      | 535      | 582      |

Abkürzungen: wag Kippschwingung  
rock Schaukelschwingung

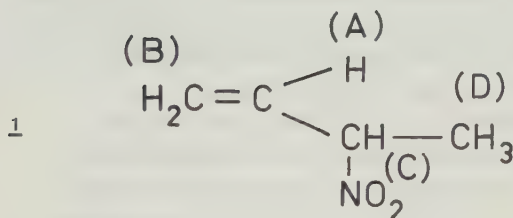
### 4.3 Kernresonanzspektren

#### 4.3.1 Daten und Kommentar

Die untersuchten Nitroolefine wurden in einer Konzentration von 150 mg in 0,4 ml Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard vermessen. Die chemischen Verschiebungen werden sowohl in der  $\tau$ - als auch in der  $\delta$ -Skala angegeben, um nachfolgende Berechnungen zu erleichtern.

Bei der Angabe der Daten werden als Abkürzungen verwendet:

|   |           |     |            |
|---|-----------|-----|------------|
| s | Singulett | q   | Quartett   |
| d | Dublett   | qui | Quintett   |
| t | Triplett  | m   | Multiplett |



| Protonen | Chemische Verschiebung<br>(ppm) |          | Aufspaltung | Kopplungs-<br>konstante   |
|----------|---------------------------------|----------|-------------|---------------------------|
|          | $\tau$                          | $\delta$ |             |                           |
| A        | 3,76                            | 6,24     | m           | $J_{CD} = 7,5 \text{ Hz}$ |
| B        | 4,34                            | 5,66     | m           |                           |
| C        | 4,84                            | 5,16     | qui         |                           |
| D        | 8,34                            | 1,66     | d           |                           |

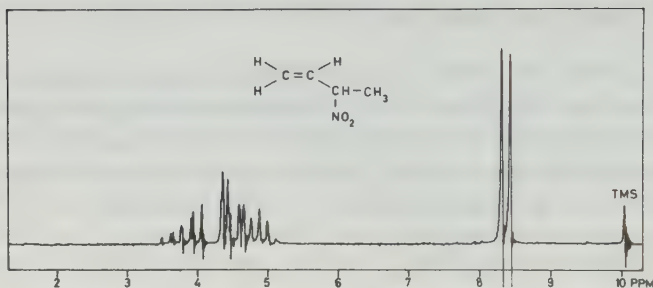
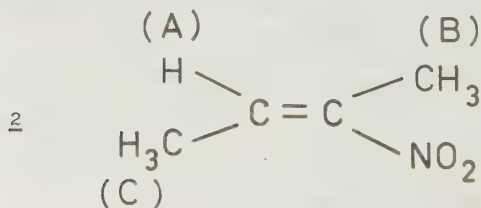


Abb. 10 NMR-Spektrum von 3-Nitrobuten-(1) 1

Der Entschirmungseffekt der Nitrogruppe wird bei Verbindung 1 bereits deutlich. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen C und D geben Signale in ähnlicher Lage wie bei 2-Nitrobutan<sup>302</sup> und sind gegenüber Paraffinen um rund 3,7 bzw. 0,8 ppm nach tieferem Feld verschoben. Hieraus sieht man zugleich, daß die Nitrogruppe besonders stark die  $\alpha$ -Stellung beeinflusst, in  $\beta$ -Stellung ist die Wirkung viel geringer. In der  $\gamma$ -Stellung ist bei Nitroparaffinen kaum mehr ein Effekt festzustellen; dagegen zeigen die endständigen Vinylprotonen bei 1 und ebenso bei 3-Nitropropen-(1)  $\tau$ -Werte, die gegenüber den entsprechenden Kohlenwasserstoffen um  $\Delta \tau = 0,8$  ppm bzw. 0,6 ppm nach tieferem Feld verschoben sind.



| Protonen | Chemische Verschiebung<br>(ppm) | Aufspaltung | Kopplungs-<br>konstante |
|----------|---------------------------------|-------------|-------------------------|
|          | $\tau$                          | $\delta$    |                         |
| A        | 3,87                            | 6,13        | q                       |
| B        | 7,77                            | 2,23        | s                       |
| C        | 7,96                            | 2,04        | d                       |

$J_{AC} = 7,5 \text{ Hz}$

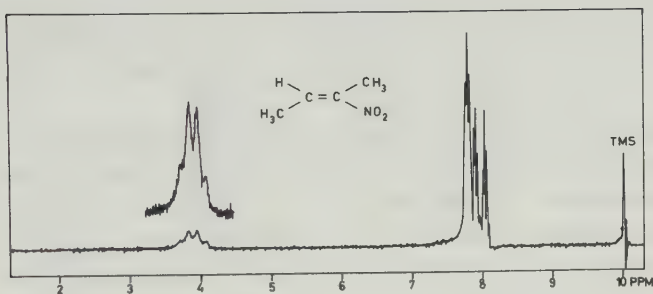
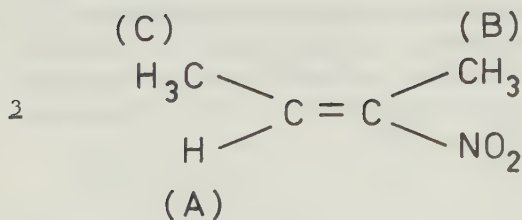


Abb. 11 NMR-Spektrum von (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2



| Protonen | Chemische Verschiebung<br>(ppm) | Aufspaltung | Kopplungs-<br>konstante     |
|----------|---------------------------------|-------------|-----------------------------|
|          | $\tau$                          | $\delta$    |                             |
| A        | 2,92                            | 7,08        | q $J_{AC} = 7,5 \text{ Hz}$ |
| B        | 7,89                            | 2,11        | s                           |
| C        | 8,10                            | 1,90        | d                           |

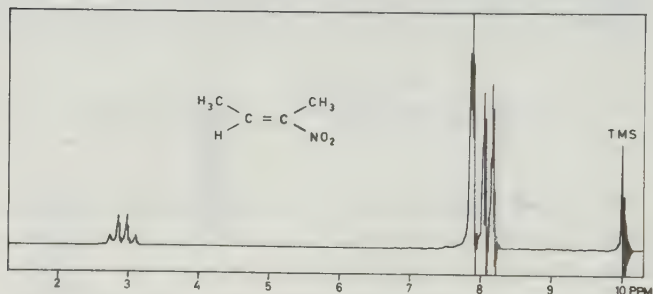
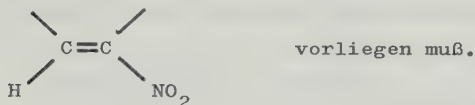


Abb. 12 NMR-Spektrum von (E)-2-Nitrobuten-(2) 3

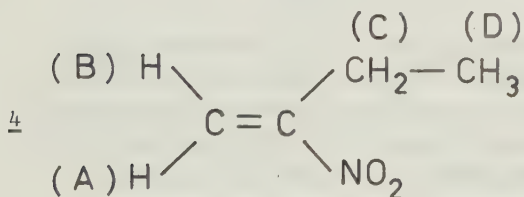
Die Methylprotonen in den geometrischen Isomeren 2 und 3 erscheinen erwartungsgemäß bei etwas tieferem Feld als in Trimethyläthylen. Die Protonen C sind durch das geminale H-Atom A bei beiden Verbindungen zum Dublett aufgespalten; außerdem zeigen alle Methylprotonen noch eine Feinaufspaltung mit einer Kopplungskonstante von etwa 1,5 Hz, die allgemein bei folgenden Systemen beobachtet wird<sup>303</sup>:



Für die Zuordnung der Strukturen der cis-trans-isomeren 2-Nitrobutene-(2) gab die Lage des Olefinprotons A die entscheidende Information. Es ist bekannt, daß elektronenziehende Substituenten an einer C=C-Doppelbindung cis-ständige Protonen stärker entschirmen als trans-Protonen<sup>302</sup>. In Verbindung 2 erscheint das Proton A bei 2,92 ppm, in 2 bei 3,87 ppm, beide durch die geminale Methylgruppe zum Quartett aufgespalten. Der Effekt ist so deutlich, daß bei 2 die Gruppierung



Beim Vergleich der NMR-Spektren von 2 und 3 fällt auf, daß das Quartett des olefinischen Protons bei 2 stark verbreitert ist. Für diese Erscheinung ist wahrscheinlich eine Wechselwirkung <sup>14</sup>N H verantwortlich. Das Quadrupolmoment des <sup>14</sup>N mit dem Kernspin 1 kann die Relaxationszeiten von am Stickstoff gebundenen Protonen herabsetzen und auf diese Weise die Banden verbreitern<sup>302</sup>. Eine long-range-Kopplung, wie sie hier postuliert wird, konnte bereits bei Tetraalkylammonium- und Alkylpyridiniumsalzen beobachtet werden<sup>304</sup>. Die Verbreiterung, die auch von V. Jäger<sup>299</sup> beim cis-1-Nitropropen-(1) und beim 2-Nitropropen-(1) gefunden wurde, tritt nur auf, wenn ein zur Nitrogruppe trans-ständiges Olefinproton vorhanden ist.



| Protonen | Chemische Verschiebung<br>(ppm) | Aufspaltung | Kopplungs-<br>konstante |
|----------|---------------------------------|-------------|-------------------------|
|----------|---------------------------------|-------------|-------------------------|

|   | $\tau$ | $\delta$ |   |                           |
|---|--------|----------|---|---------------------------|
| A | 3,75   | 6,25     | s |                           |
| B | 4,51   | 5,49     | s |                           |
| C | 7,44   | 2,56     | q | $J_{CD} = 6,8 \text{ Hz}$ |
| D | 8,87   | 1,13     | t |                           |

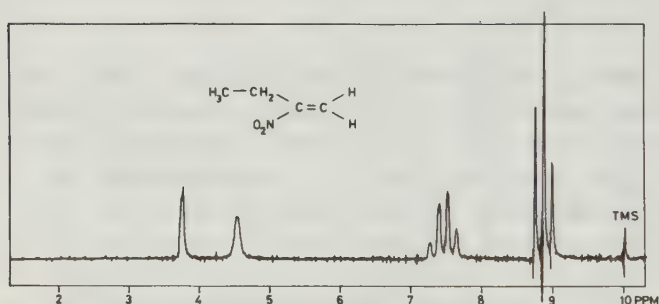


Abb. 13 NMR-Spektrum von 2-Nitrobuten-(1) 4

Für Methyl- und Methylengruppe gilt das im Kommentar zu 1, 2 und 3 Gesagte. Folgende Verschiebungen gegenüber Kohlenwasserstoffen treten auf:

$$\text{CH}_3\text{-Gruppe} \quad \Delta \tau = 0,13 \text{ ppm}$$

$$\text{CH}_2\text{-Gruppe} \quad \Delta \tau = 0,58 \text{ ppm}$$

Die Vinylidenprotonen A und B, deren chemische Verschiebung in Olefinen sich nur um wenige hundertstel ppm unterscheidet, werden hier durch die Nitrogruppe, deren entschirmende Wirkung sich nicht nur über die Bindungen, sondern auch über den Raum entfaltet, weit auseinandergezogen. Das Signal bei tieferem

Feld ( $\tau = 3,75$  ppm) stammt von dem zur Nitrogruppe cis-ständigen Proton. Die Bande des Protons in trans-Position zeigt wieder die Quadrupol-Verbreiterung durch  $^{14}\text{N}$  (vergl. S. 57).

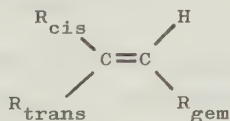
#### 4.3.2 Anwendung der Regel von Pascual, Meier und Simon

Zur Abschätzung der chemischen Verschiebung von Protonen in verschiedenen Verbindungsklassen wurden bereits Regeln für aromatische sowie Methylen- und Methinverbindungen aufgestellt. C. Pascual, J. Meier und W. Simon<sup>107</sup> fügten 1966 eine weitere semiempirische Regel hinzu, mit deren Hilfe die chemischen Verschiebungen von olefinischen Protonen aus additiven Inkrementen der übrigen Substituenten der Doppelbindung abgeschätzt werden können.

Zur Berechnung der chemischen Verschiebung dient folgende Beziehung:

$$\delta_{\text{=H}} = \delta_{\text{C}_2\text{H}_4} + \sum_i Z_i \quad (1)$$

Der  $\delta$ -Wert (TMS = 0 ppm) des unsubstituierten Äthylens beträgt 5,28 ppm. Für die Summe der Inkremente  $\sum_i Z_i$  werden im Falle substituierter Äthylene der allgemeinen Formel



drei Inkremente  $Z_{\text{gem}}$ ,  $Z_{\text{cis}}$  und  $Z_{\text{trans}}$  eingesetzt.

Dann erhält man:

$$\delta_{\text{=H}} = 5,28 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}} \quad (2)$$

Die Regel wurde von den Autoren an 355 verschiedenen Typen von Protonen erprobt, wobei 30 Substituenten berücksichtigt wurden. 1969 erschien eine weitere Arbeit aus dem gleichen Arbeitskreis, in der die gewonnenen Erkenntnisse an Hand von wesentlich mehr Datenmaterial erweitert wurden<sup>108</sup>.

Die Standardabweichung der so berechneten chemischen Verschiebungen von den experimentellen Werten betrug 0,15 ppm. Die Regel kann daher als ein gutes Hilfsmittel zur Vorausberechnung der Lage von Signalen olefinischer Protonen in neuen Verbindungen betrachtet werden.

V. Jäger<sup>299</sup> wendete zuerst die Regel auf Nitroolefine an und berechnete Inkremente für die Nitrogruppe. Er erhielt folgende Mittelwerte (in ppm):

$$\bar{Z}_{\text{gem}} = 1,96; \bar{Z}_{\text{cis}} = 1,44; \bar{Z}_{\text{trans}} = 0,61.$$

P. Werkhoff<sup>247</sup> führte an Hand einer größeren Zahl von Nitroalkenen diese Rechnungen fort und fand ähnliche Inkremente:

$$\bar{Z}_{\text{gem}} = 1,97; \bar{Z}_{\text{cis}} = 1,47; \bar{Z}_{\text{trans}} = 0,39.$$

In einer französischen Arbeit<sup>103</sup> werden leicht differierende Werte angegeben:

$$Z_{\text{gem}} = 2,00; Z_{\text{i cis}} = 1,67; Z_{\text{i trans}} = 0,46.$$

Für einige verschieden substituierte Nitroolefine wurden die Inkremente berechnet und in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 Inkremente der Nitrogruppe in konjugierten Nitroolefinen

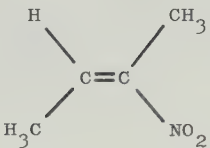
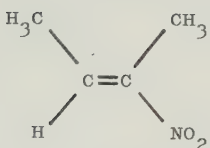
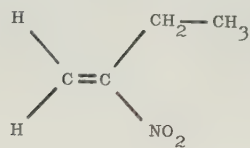
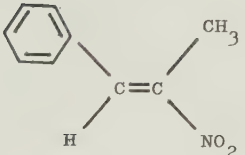
| Verb.    | Formel                                                                              | $Z_{\text{gem}}$ | $Z_{\text{cis}}$ | $Z_{\text{trans}}$ |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| <u>2</u> |    | -                | -                | 0,67               |
| <u>2</u> |    | -                | 1,65             | -                  |
| <u>4</u> |   | -                | 1,26             | 0,47               |
| <u>6</u> |  | -                | 1,63             | -                  |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

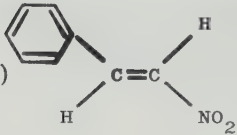
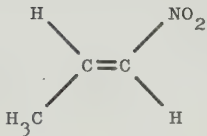
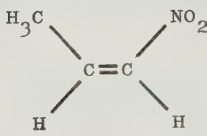
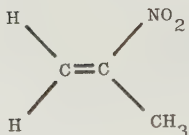
| Verb.                   | Formel                                                                            | $Z_{\text{gem}}$ | $Z_{\text{cis}}$ | $Z_{\text{trans}}$ |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| 103)                    |  | 2,10<br>1,82     | 1,56<br>1,20     | -<br>-             |
| 299)                    |  | 1,93             | 1,55             | -                  |
| 299)                    |  | 1,96             | -                | 0,56               |
| 299)                    |  | -                | 1,41             | 0,66               |
| Mittelwerte $\bar{Z}_i$ | $\text{NO}_2$                                                                     | 1,95             | 1,47             | 0,59               |

Tabelle 4 Abweichungen der gefundenen von den berechneten chemischen Verschiebungen bei konjugierten Nitroolefinen ( $\delta$ -Werte in ppm)

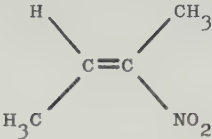
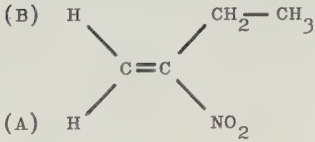
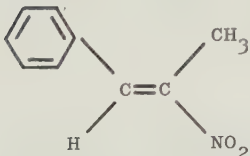
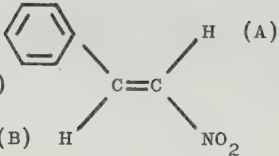
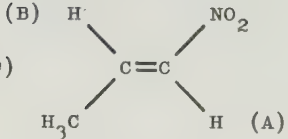
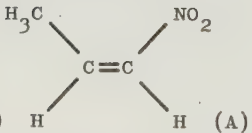
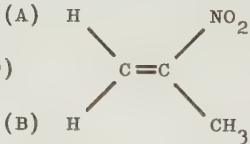
| Verb.    | Formel                                                                              | Proton         | $\delta$<br>ber. | $\delta$<br>gef. | $\Delta \delta$ |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|
| <u>2</u> |    | H              | 6,05             | 6,13             | +0,08           |
| <u>3</u> |    | H              | 6,90             | 7,08             | +0,18           |
| <u>4</u> |    | H (A)<br>H (B) | 6,46<br>5,61     | 6,25<br>5,49     | -0,21<br>-0,12  |
| <u>6</u> |  | H              | 7,81             | 7,97             | +0,16           |

Tabelle 4 (Fortsetzung)

| Verb. | Formel                                                                             | Proton         | $\delta$<br>ber. | $\delta$<br>gef. | $\Delta\delta$ |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|
| 103)  |   | H (A)<br>H (B) | 7,60<br>8,10     | 7,40<br>7,82     | -0,20<br>-0,28 |
| 299)  |   | H (A)<br>H (B) | 6,97<br>7,19     | 6,95<br>7,25     | -0,02<br>+0,06 |
| 299)  |   | H (A)<br>H (B) | 6,94<br>6,31     | 6,95<br>6,28     | +0,01<br>-0,03 |
| 299)  |  | H (A)<br>H (B) | 6,46<br>5,61     | 6,40<br>5,68     | -0,06<br>+0,07 |

Die größte Differenz zwischen berechneten und beobachteten Werten beträgt 0,28 ppm, im Durchschnitt aber nur 0,11 ppm. C. Pascual und Mitarbeiter geben eine Standardabweichung von 0,15 ppm an.

Das Ergebnis ist also, daß sich die Regel auch auf die Nitrogruppe als Substituent anwenden läßt und daß sich schon aus wenigen Verbindungen Inkremente ermitteln lassen, mit deren Hilfe die Lage olefinischer Protonen im Kernresonanzspektrum relativ gut wiedergegeben werden kann.

## 5. Darstellung der Tautomeren

### 5.1 $\beta$ -Nitroalkohole

3-Nitrobutanol-(2) wurde mit Hilfe der Henry-Reaktion aus Nitroäthan und Acetaldehyd nach einem von Vanderbilt und Hass<sup>13</sup> angegebenen und von uns modifizierten Verfahren hergestellt.

Die Addition verläuft glatt mit wäßriger Natronlauge als Katalysator und Äthanol als Lösungsmittel. Hohe Ausbeuten (91 %) werden aber nur erzielt, wenn der Aldehyd frisch destilliert eingesetzt wird.

2-Nitrobutanol-(1) war im Handel billiger erhältlich als durch eigene Synthese, daher wurde ein käufliches Produkt verwendet.

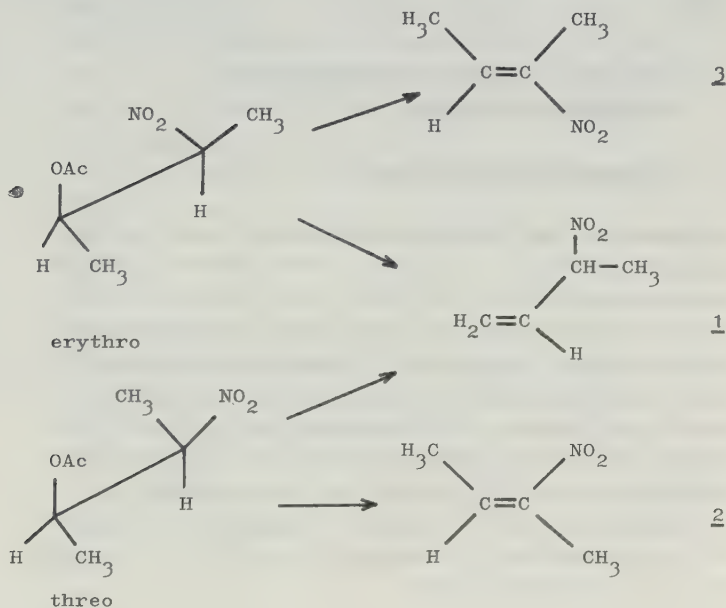
### 5.2 $\beta$ -Nitroalkylacetate

Die  $\beta$ -Nitroalkohole wurden mit Essigsäurederivaten verestert, wobei Acetanhydrid und katalytische Mengen Schwefelsäure<sup>258</sup> bessere Ausbeuten ergaben als Acetylchlorid. Daher wurde der erste Weg eingeschlagen, nach dem wir mit 95 % Ausbeute an destilliertem Produkt die Essigsäureester der Nitroalkohole erhielten.

### 5.3 Nitroolefine durch Eliminierung von Essigsäure

Erhitzen der Nitrobutylacetate mit 1 bis 3 % Natriumacetat<sup>256</sup> war nicht genügend ergiebig. Bei einer anderen Methode läßt man Soda unter Erwärmen auf eine benzolische Lösung des Nitroalkylacetats einwirken<sup>49</sup>. So erhält man aus 3-Nitro-2-acetoxybutan in 71 % Ausbeute ein Nitrobutengemisch, das aus 1, 2 und 3 besteht.

Da keine stereochemischen Untersuchungen der  $\beta$ -Nitroalkylacetate angestellt wurden, ist nicht bekannt, ob die erythro- oder threo-Form vorliegt. Unter der Voraussetzung, daß die Essigsäureabspaltung eine trans-Eliminierung des Typs E 2 darstellt, sollten bevorzugt folgende Umsetzungen eintreten:



Da bei der Eliminierung Natriumcarbonat anwesend ist und eine Temperatur von 80° bis 90° C herrscht, treten mit Sicherheit nachfolgend Isomerisierungen der entstandenen Nitroolefine auf. Das durch gaschromatographische Analyse bestimmte Produktverhältnis

0,3 % 1, 2,5 % 2, 97,2 % 3

(alle Zahlen in Gewichtsprozent)

ist daher wahrscheinlich sehr verschieden von der aus kinetischer Kontrolle resultierenden Zusammensetzung. Es konnte gezeigt werden, daß ein reines Tautomeres beim Erwärmen mit Natriumcarbonat in Benzol die gleiche Produktverteilung ergab.

Spaltet man Essigsäure aus 2-Nitro-1-acetoxybutan ab, so erhält man nur ein Nitroolefin, 2-Nitrobuten-(1) 4. Die Ausbeute ist hier mit 40 % beträchtlich schlechter als bei der Pyrolyse des isomeren 3-Nitro-2-acetoxybutans. Der Grund dafür ist in der wesentlich leichteren Polymerisierbarkeit von 4 zu suchen. Bei Isomerisierungen wurde festgestellt, daß 4 von allen untersuchten Nitrobutenen am schnellsten polymerisiert (vergl.<sup>204, 206</sup>).

#### 5.4 Nitroolefine durch Wasserabspaltung aus $\beta$ -Nitroalkoholen

##### 5.4.1 Phosphorpentoxid-Methode

Man kann von den  $\beta$ -Nitroalkoholen aus auch ohne den Umweg über die Ester direkt zu Nitroalkenen gelangen. Die Dehydratisierung mit Phosphorpentoxid in Benzol führt zu einem hohen Anteil an  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Nitroolefinen, doch haben G. Hesse und Mitarbeiter<sup>256</sup> schon angegeben, daß die Reaktion nur bei Nitroalkoholen mit tertiärer Hydroxylgruppe befriedigend verläuft. Die hier verwendeten sekundären, bzw. primären Nitroalkohole geben dementsprechend schlechte Ausbeuten. Aus 3-Nitrobutanol-(2) konnten nur 17,6 % Nitrobutengemisch der Zusammensetzung 1,0 % 1, 6,0 % 2, 93,0 % 3 erhalten werden.

Das dekonjugierte Tautomere 1 trat ebenso wie bei der Essigsäureeliminierung aus dem Acetat nur in sehr kleiner Konzentration auf. Daher wurde dieser Darstellungsweg nicht weiter verfolgt.

##### 5.4.2 Phthalsäureanhydrid-Methode

Die Wasserabspaltung aus  $\beta$ -Nitroalkoholen mit Phthalsäureanhydrid<sup>33a</sup> ist wohl das bequemste Verfahren zur

Darstellung von Nitroolefinen. Die Reaktion wird ohne Lösungsmittel ausgeführt, man arbeitet oberhalb des Schmelzpunkts von Phthalsäureanhydrid ( $131^{\circ}\text{C}$ ). Auf diese Weise konnte in 90 % Ausbeute ein Produkt erhalten werden, dessen Zusammensetzung variabel war und stark von der Temperatur und Zeitdauer der Reaktion abhing.

Bei einem Ansatz, der zuerst schnell auf  $150^{\circ}\text{C}$ , dann im Verlaufe von zwei Stunden von  $150^{\circ}$  auf  $180^{\circ}\text{C}$  erwärmt und schließlich noch zwei Stunden bei  $180^{\circ}\text{C}$  gehalten wurde, ergab sich folgende Tautomerenverteilung:

1,4 % 1, 11,0 % 2, 83,2 % 3 und 4,4 % Nebenprodukte.

Abb. 14 gibt das Gaschromatogramm dieses Gemisches wieder.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist allerdings, daß 4,4 % Nebenprodukte auftreten, während die Esterpyrolyse bei geeigneter Reaktionsführung keine Nebenprodukte gibt.

2-Nitrobuten-(1) wurde nicht nach der Phthalsäureanhydrid-Methode, sondern über den Ester dargestellt.

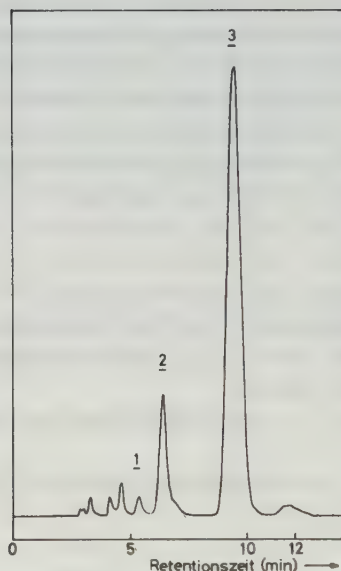


Abb. 14 Gaschromatogramm eines Produktes der Wasserabspaltung aus 3-Nitrobutanol-(2) mit Phthalsäureanhydrid<sup>a)</sup>

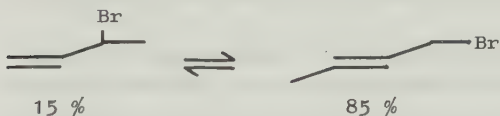
### 5.5 Synthese von 3-Nitrobuten-(1)

Naturgemäß bereitete die Gewinnung der in sehr kleinen Konzentrationen auftretenden Tautomeren 1 und 2 große Schwierigkeiten. Zu Beginn dieser Arbeit wurden beide in dem nach einer der oben beschriebenen Methoden erhaltenen Nitrobutengemisch solange durch fraktionierende Destillation angereichert, bis ein für die präparative Gaschromatographie geeignetes Produkt entstanden war. Dieser Weg erforderte aber einen sehr großen Aufwand an Substanz und Zeit. Ein unabhängiges Herstellungsverfahren erschien als die bessere Lösung.

a) Trennbedingungen siehe experiment. Teil Kap. 5.1

Halogenverbindungen setzen sich mit Silbernitrit zu Nitroverbindungen, Salpetrigsäureestern oder Gemischen beider um. Welches Produkt dabei überwiegt, hängt in erster Linie von der Reaktivität der Halogenverbindung ab. Da die Bildung der Nitroverbindung eine  $S_N2$ -Reaktion ist, überrascht es nicht, daß nur primäre Halogenide gute Ausbeuten an Nitroverbindungen geben, während sekundäre und besonders tertiäre mehr zur  $S_N1$ -Reaktion neigen, die zum Salpetrigsäureester führt.

Das für die Reaktion verwendete 3-Brombuten-(1) liegt in einem Tautomeriegleichgewicht mit Crotylbromid vor<sup>306, 307</sup>:



Da die Tautomerisierungsgeschwindigkeit dieses Systems groß ist, kann man das niedriger siedende 3-Brombuten-(1) aus dem Gleichgewicht durch fraktionierende Destillation entfernen. Das Ergebnis von W. G. Young und S. Winstein<sup>306</sup>, die auf diese Weise fast reines 3-Brombuten-(1) erhalten haben, konnte nicht reproduziert werden. Die Analyse unseres Destillats ergab im besten Fall einen Gehalt von 65 %.

Die Umsetzung dieses Tautomerengemisches mit Silbernitrit in Diäthyläther bei  $-20^{\circ}\text{C}$  ergab ein Produkt, das aus fünf Komponenten bestand und 21,2 % 1 enthielt.

Die weitere Reinigung von 1 mit einer 1 m-Drehbandkolonne und präparativer Gaschromatographie

erbrachte das dekonjugierte Tautomere in fast 100 % Reinheit, aber nur 1,3 % Ausbeute.

#### 5.6 Gewinnung von (Z)-2-Nitrobuten-(2) aus (E)-2-Nitrobuten-(2) durch UV-Bestrahlung

Berechnet man den Energiebetrag eines Mols von Strahlungsquanten (= 1 Lichtäquivalent), so wird klar, daß man einem Molekül durch Lichteinstrahlung ganz erhebliche Energien zuführen kann. Bei einer Wellenlänge  $\lambda = 400 \text{ nm}$  entspricht ein Lichtäquivalent 71 Kcal. Da sehr viele chemische Reaktionen geringere Energien benötigen, genügen dafür also bereits die Quanten sichtbaren Lichts, soweit es absorbiert wird.

Photochemische cis-trans-Isomerisierungen können, soweit sie sterisch möglich sind, wohl als eine universelle Photoreaktion der Olefine betrachtet werden. Hier stand die präparative Darstellung des cis-Isomeren 2 im Vordergrund. Aus dem UV-Spektrum (s. Abb. 3) geht die Wellenlänge des Absorptionsmaximums  $\lambda_{\text{max}} = 241 \text{ nm}$  hervor. Da nur vom Molekül absorbiertes Licht eine photochemische Reaktion hervorbringen kann, wurde zunächst versucht, UV-Licht einer Wellenlänge möglichst nahe beim Maximum einzustrahlen. Dazu schien eine Hg-Niederdrucklampe geeignet. Eine 4%ige Lösung von 2 in n-Hexan wurde bestrahlt. Die gewünschte Isomerisierung trat ein, doch dauerte es drei Wochen, bis 50 % der Ausgangsverbindung umgelagert waren.

Eine Lampe mit höherer Strahlungsleistung sollte eine schnellere Umwandlung bewirken. Solche hohen Leistungen findet man bei Hg-Hochdruckbrennern. Allerdings senden diese längerwelliges Licht aus als Niederdrucklampen. Unterhalb von 254 nm geben sie keine Strahlung mehr ab.

Die Befürchtung, daß das Licht der Hg-Hochdrucklampe zu langwellig für die Anregung von 2 sein würde, erwies sich als unbegründet. Bereits nach 17 Stunden wurde ein photostationärer Zustand erreicht, bei dem folgendes Isomerenverhältnis vorlag:

0,4 % 1, 56,5 % 2, 43,1 % 3 (Gewichts-%).

Die Verwendung des Hochdruckbrenners brachte mehrere Vorteile:

- a) rund 30fache Umlagerungsgeschwindigkeit,
- b) höherer Anteil von 2 im photostationären Zustand,
- c) die Konzentration der Lösung konnte von 4 auf 7 Volumen-% gesteigert werden.

Wenn die Lösung noch länger bestrahlt wurde, trat keine weitere Erhöhung der Konzentration von 2, aber zunehmend Polymerisation ein. Es sei noch angemerkt, daß hier 2-Nitrobuten-(1) 4 nicht auftrat.

Die Geschwindigkeit der photochemischen cis-trans-Isomerisierung ist für einen nicht sensibilisierten Prozeß unter den angegebenen Bedingungen überraschend groß. Es ist möglich, daß hier eine intramolekular sensibilisierte Photoisomerisierung vorliegt. Von ungesättigten Carbonylverbindungen sind solche Vorgänge bekannt<sup>308</sup>. Man stellt sich vor, daß die zweite funktionelle Gruppe - hier die Nitrogruppe - Licht absorbiert und die gewonnene Energie dann an die C=C-Doppelbindung weitergibt, die unter Isomerisierung abreagiert.

Das erhaltene Gemisch wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels am präparativen Gaschromatographen in seine Komponenten getrennt und 2 mit 99,9 % Reinheit gewonnen.

Die Konzentration des dekonjugierten Tautomeren 1 blieb bei den Bestrahlungen stets klein. Photochemische Doppelbindungsverschiebungen können auch erst dann zur Hauptreaktion werden, wenn die geometrische Isomerisierung sterisch gehindert ist, etwa wenn die Doppelbindung in einem Ring vorliegt<sup>309,310</sup>.

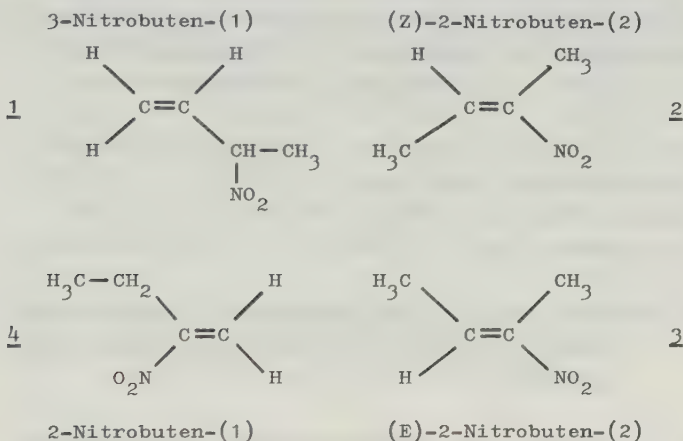
#### 5.7 Reinigung von (E)-2-Nitrobuten-(2) 3

Die konjugierte Verbindung 3 ist das thermodynamisch stabilste der drei ineinander umwandelbaren Nitrobutene und hat den höchsten Siedepunkt, 52° C/13 mm. Die Rohprodukte der Darstellungsmethoden enthalten stets mindestens 90 % 3. Die Reindarstellung von 3 macht daher keinerlei Schwierigkeit. Bei präparativen gaschromatographischen Trennungen fällt es in genügender Menge an, aber auch durch Destillation mit einer Drehbandkolonne läßt es sich in 100%iger Reinheit herstellen.

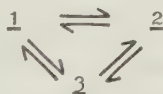
## 6. Aminkatalysierte Umlagerungen

### 6.1 Die Tautomerie des 2-Nitrobutens-(2)

Die Struktur des 2-Nitrobutens-(2) bietet die Voraussetzung für das Auftreten sowohl von Dreikohlenstoff-Tautomerie als auch von cis-trans-Isomerie. Schließt man die Wanderung von anderen Gruppen als Protonen aus, so können vier Isomere an einem Gleichgewicht beteiligt sein:



Läßt man anorganische oder organische Basen auf die reinen Isomeren einwirken, so erhält man aus 1, 2 oder 3 Tautomerengemische, die nur drei Verbindungen enthalten:



Das konjugierte Tautomere 4 entsteht nicht aus den anderen drei Nitrobutenen und läßt sich auch nicht in diese umwandeln. Einen analogen Fall fand U. Dutt

bei einem ungesättigten aliphatischen Keton<sup>305</sup>. Statt eines Protons wandert die Nitrogruppe von 4 an das Kettenende, so daß 1-Nitrobuten-(1) entsteht.

## 6.2 Tautomeriegleichgewichte bei 20° C

### 6.2.1 Isomerisierung in Substanz

Aus der Vielfalt nucleophiler Reagentien, die tautomere Umlagerungen der Nitroolefine katalysieren, wurde Triäthylamin (im folgenden mit  $\text{Et}_3\text{N}$  abgekürzt) ausgewählt. Für diese Wahl sprechen folgende Gründe:

- 1) leichte Abtrennbarkeit bei der Analyse von Tautomerengemischen (vgl. Kap. 2.1),
- 2) nur geringes Auftreten von Nebenreaktionen,
- 3) Mischbarkeit mit Nitroolefinen in jedem Verhältnis.

#### 6.2.1.1 Umlagerungen des Dreikomponentensystems 3-Nitrobuten-(1), (Z)-2-Nitrobuten-(2) und (E)-2-Nitrobuten-(2)

Das Gleichgewicht der drei Komponenten 3-Nitrobuten-(1) 1, (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 und (E)-2-Nitrobuten-(2) 3 wurde in Substanz mit 1 Gew.-% Triäthylamin als Katalysator eingestellt. Die Tautomerisierung und cis-trans-Isomerisierung wurde in getrennten Ansätzen von drei Seiten aus gestartet.

Tabelle 5 Zeitlicher Verlauf der Isomerisierung  
von 3-Nitrobuten-(1) 1 bei  $20,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$   
in Substanz mit 1 Gew.-%  $\text{Et}_3\text{N}$

| Zeit<br>in Stdn. | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u> |
|------------------|------------|------------|------------|
| 0                | 99,7       | 0,15       | 0,15       |
| 0,17             | 26,5       | 5,60       | 67,9       |
| 0,33             | 6,70       | 5,80       | 87,5       |
| 0,50             | 2,40       | 5,40       | 92,2       |
| 2,5              | 1,92       | 4,65       | 93,4       |
| 5,0              | 1,74       | 4,28       | 93,9       |
| 9,5              | 2,35       | 4,52       | 93,1       |
| 18,0             | 2,10       | 4,88       | 93,0       |
| 30,5             | 2,42       | 4,70       | 92,8       |
| 76,2             | 2,26       | 5,35       | 92,3       |
| 100              | 1,92       | 5,67       | 92,4       |

Tabelle 6 Zeitlicher Verlauf der Isomerisierung von  
(Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 bei  $20,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$   
in Substanz mit 1 Gew.-%  $\text{Et}_3\text{N}$

| Zeit<br>in Stdn. | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u> |
|------------------|------------|------------|------------|
| 0,0              | 0,10       | 99,6       | 0,30       |
| 0,01             | 1,75       | 94,5       | 3,75       |
| 0,38             | 1,40       | 30,8       | 67,8       |
| 1,15             | 0,68       | 4,90       | 94,4       |
| 1,5              | 0,70       | 2,88       | 96,4       |
| 1,9              | 0,89       | 2,47       | 96,6       |
| 2,4              | 0,57       | 2,26       | 97,2       |
| 4,5              | 0,86       | 2,18       | 96,8       |
| 5,4              | 0,97       | 2,35       | 96,5       |

Tabelle 6 (Fortsetzung)

| Zeit<br>in Stdn. | % 1  | % 2  | % 3  |
|------------------|------|------|------|
| 5,9              | 0,99 | 2,38 | 96,4 |
| 19,5             | 0,90 | 2,57 | 96,3 |
| 26,3             | 1,10 | 2,84 | 95,8 |
| 342,7            | 0,48 | 2,59 | 95,2 |

|                          |      |      |      |
|--------------------------|------|------|------|
| Gleichgewichts-<br>werte | 0,90 | 2,43 | 96,5 |
|--------------------------|------|------|------|

Zur Ermittlung der Gleichgewichtswerte blieb die letzte Messung (342,7 Stdn.) unberücksichtigt, da nach der langen Zeit rund 50 % der Nitrobutene als Polymere vorlagen.

Tabelle 7 Zeitabhängiger Verlauf der Isomerisierung von (E)-2-Nitrobuten-(2) 3 bei  $20,0 \pm 0,1^{\circ}$  C in Substanz mit 1 Gew.-% Et<sub>3</sub>N

| Zeit<br>in Stdn.         | % 1  | % 2  | % 3   |
|--------------------------|------|------|-------|
| 0,0                      | 0    | 0    | 100,0 |
| 0,01                     | 0,51 | 0,23 | 99,2  |
| 5,85                     | 0,79 | 2,26 | 96,9  |
| 9,8                      | 0,84 | 2,44 | 96,7  |
| 24,3                     | 0,77 | 2,45 | 96,8  |
| 29,3                     | 0,50 | 2,06 | 97,4  |
| 58,8                     | 0,37 | 2,27 | 97,3  |
| 79,5                     | 0,53 | 2,20 | 97,3  |
| 96,5                     | 0,46 | 2,25 | 97,3  |
| Gleichgewichts-<br>werte | 0,61 | 2,28 | 97,1  |

Die aus der Isomerisierung von (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 und (E)-2-Nitrobuten-(2) 2 resultierenden Gleichgewichtswerte befinden sich in relativ guter Übereinstimmung. Die Umlagerung von 3-Nitrobuten-(1) 1 läßt sich nicht bis zum Gleichgewicht verfolgen, da die schnelle Polymerisation zu stark schwankenden Werten für die Tautomeren führt. Die Polymerisation verläuft wahrscheinlich mit uneinheitlicher Kinetik, da nach fünf Stunden kein stetiger Gang der Konzentrationswerte mehr erkennbar ist.

Außer den reinen Tautomeren wurde auch ein Gemisch der Zusammensetzung 10,8 % 1, 88,0 % 2, 1,15 % 3 unter gleichen Bedingungen isomerisiert, um Einblick in die Anfangsgeschwindigkeiten der Umlagerung bei einem anderen Tautomerenverhältnis zu erhalten (Tabelle 8),

Tabelle 8 Zeitlicher Verlauf der Isomerisierung eines Tautomerengemisches (10,8 % 1, 88,0 % 2, 1,15 % 3) bei  $20,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$  in Substanz mit 1 Gew.-%  $\text{Et}_3\text{N}$

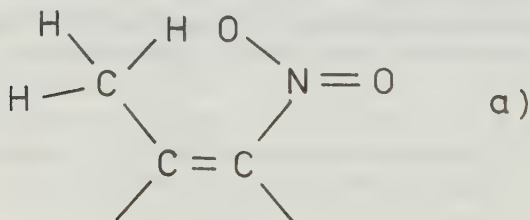
| Zeit<br>in Stdn | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u> |
|-----------------|------------|------------|------------|
| 0               | 10,8       | 88,0       | 1,15       |
| 0,008           | 9,60       | 83,5       | 6,9        |
| 0,16            | 4,70       | 70,6       | 24,6       |
| 0,30            | 3,86       | 58,6       | 37,4       |
| 0,50            | 2,90       | 51,6       | 45,5       |
| 2,5             | 2,46       | 10,3       | 87,2       |
| 6,3             | 1,62       | 4,0        | 94,3       |
| 9,9             | 2,63       | 4,35       | 93,0       |
| 22,1            | 2,53       | 4,45       | 93,0       |
| 47,2            | 3,38       | 5,37       | 91,2       |

#### Ergebnis:

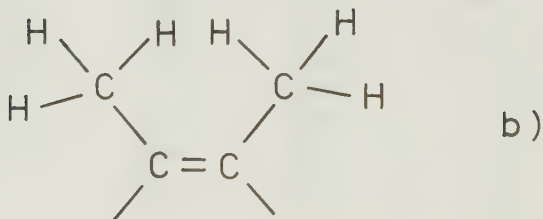
Der Vergleich der Werte aus den Tabellen 6 und 7 läßt den

Schluß zu, daß es sich um ein echtes Gleichgewicht handelt. Das konjugierte trans-2-Nitrobuten-(2) 3 (trans bezeichnet hier die relative Stellung von Nitro- und  $\beta$ -Methylgruppe) ist das thermodynamisch stabilste Tautomere. Das Verhältnis der geometrischen Isomeren 3 : 2 beträgt 41. Diese auffallend starke Bevorzugung der trans-Form erklärt sich bei Betrachtung von Molekülmodellen (Stuart-Briegleb-Kalotten und Dreiding-Modelle).

Stehen Nitro- und Methylgruppe cis zueinander, so kommen sie sich räumlich sehr nahe (a);



zwei Methylgruppen in cis-Position behindern sich ebenfalls (b).



Entscheidend scheint aber zu sein, daß die Nitrogruppe im Fall (a) aus ihrer koplanaren Einstellung zur C=C-Doppelbindung herausgedreht werden kann, was die Konjugation beeinträchtigt und dadurch die cis-Verbindung 2 destabilisiert.

Das dekonjugierte 3-Nitrobuten-(1) 1 ist relativ zu 2 und 3 thermodynamisch am wenigsten stabil und dementsprechend nur zu 0,76 % im dynamischen Gleichgewicht enthalten.

Die große Tendenz zum Übergang in ein konjugiertes System zeigt sich schon an der raschen Umlagerung in 2 und 3, die 1 beim Stehenlassen ohne Katalysator bei Raumtemperatur erleidet.

#### 6.2.1.2 Reaktionsenthalpien der Umlagerung

Der angewandte Katalysator beschleunigt sowohl die Dekonjugierung als auch die cis-trans-Isomerisierung. Somit können die drei gekoppelten Gleichgewichte  $\underline{2} \rightleftharpoons \underline{1}$ ,  $\underline{3} \rightleftharpoons \underline{1}$  und  $\underline{3} \rightleftharpoons \underline{2}$  gemessen werden. Für die Gleichgewichtskonstanten der Dreikohlenstoff-Tautomerie von (E)-2-Nitrobuten-(2) 3  $K_1$  und von (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2  $K_2$  sowie der cis-trans-Isomerie  $K_3$  muß aber gelten, so lange Aktivitätskoeffizienten außer acht gelassen werden können, daß  $K_1$  nur von der Konzentration an 1 und 2,  $K_2$  nur von der Konzentration an 1 und 3 und  $K_3$  nur von der Konzentration an 2 und 3 abhängig ist. Daher können die Werte für die Einzelgleichgewichte aus den Daten des kombinierten Gleichgewichts entnommen werden.

Die Freien Standardreaktionsenthalpien der drei möglichen Übergänge bei 20,0° C in Substanz sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Der Berechnung liegen

folgende Gleichgewichtswerte zugrunde:

|                               |                   |
|-------------------------------|-------------------|
| 3-Nitrobuten-(1) <u>1</u>     | $0,76 \pm 0,2 \%$ |
| (Z)-2-Nitrobuten-(2) <u>2</u> | $2,36 \pm 0,4 \%$ |
| (E)-2-Nitrobuten-(2) <u>3</u> | $96,8 \pm 0,5 \%$ |

Tabelle 9 Freie Standardreaktionsenthalpien der Dreikohlenstoff-Tautomerie von 2 und 3 sowie der cis-trans-Isomerie  $\underline{2} \rightleftharpoons \underline{3}$  in Substanz bei  $293^{\circ}$  K, mit 1 Gew.-%  $\text{Et}_3\text{N}$  als Katalysator

| Isomeren-<br>paar                                | $K_x$   | $\Delta G_{293}^{\circ}$<br>in Kcal/Mol |
|--------------------------------------------------|---------|-----------------------------------------|
| $\underline{2} \rightleftharpoons \underline{1}$ | 0,322   | 0,66                                    |
| $\underline{3} \rightleftharpoons \underline{1}$ | 0,00784 | 2,82                                    |
| $\underline{3} \rightleftharpoons \underline{2}$ | 0,0244  | 2,16                                    |

#### 6.2.1.3 Versuch zur Umlagerung von 2-Nitrobuten-(1) 4

Zum Unterschied von den bisher behandelten Tautomeren gelang es nicht, eine durch Triäthylamin katalysierte Umlagerung von 2-Nitrobuten-(1) 4 in Substanz analytisch zu verfolgen. Dieses Isomere polymerisiert so schnell, daß schon nach einer Stunde eine Masse entsteht, die zu viskos ist, um noch mit einer für die gaschromatographischen Untersuchungen benutzten Mikrodosierspritze aufgenommen werden zu können. Nach zwei Stunden ist das braungefärbte Polymere vollkommen erstarrt.

Bezeichnenderweise beschäftigen sich die bisher veröffentlichten Arbeiten über die Polymerisation von Nitrobutenen ausschließlich mit 2-Nitrobuten-(1) <sup>204, 206, 207</sup>.

### 6.2.2 Isomerisierung in Lösung

Ein Einfluß von Solventien auf die Geschwindigkeit der Einstellung und die Lage von Tautomeriegleichgewichten ist theoretisch zu erwarten und wurde tatsächlich gefunden. Von ungesättigten Ketonen wird über eine Begünstigung der  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Tautomeren durch polare Lösungsmittel berichtet<sup>305</sup>; bei Nitroolefinen beobachteten G. Hesse, R. Hatz und H. König<sup>256</sup> einen gleichgerichteten Effekt.

#### 6.2.2.1 Dreikomponentensystem 3-Nitrobuten-(1) 1, (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 und (E)-2-Nitrobuten-(2) 3

Von den reinen Tautomeren 1, 2 und 3 wurden 10%ige Lösungen in n-Hexan hergestellt und bei 20° C thermostatisiert. Durch Zugabe von 2 Gewichts-Prozent Triäthylamin wurde die Isomerisierung gestartet.

Tabelle 10 Zeitlicher Verlauf der Gleichgewichtseinstellung, ausgehend von 3-Nitrobuten-(1) 1 in 10%iger Hexanlösung, Katalysator 2 Gew.-% Et<sub>3</sub>N, bezogen auf die eingesetzte Substratmenge, 20,0°C

| Zeit<br>in Stdn | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u> |
|-----------------|------------|------------|------------|
| 0               | 99,7       | 0,15       | 0,15       |
| 0,01            | 98,3       | 1,41       | 0,29       |
| 0,3             | 96,6       | 2,05       | 1,35       |
| 0,9             | 95,6       | 1,75       | 2,65       |
| 3,1             | 86,9       | 2,50       | 10,5       |
| 24,9            | 36,6       | 2,71       | 60,8       |
| 44,0            | 9,22       | 2,28       | 88,5       |

Tabelle 10 (Fortsetzung)

| Zeit<br>in Stdn          | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u>         |
|--------------------------|------------|------------|--------------------|
| 48,7                     | 5,92       | 2,90       | 89,5               |
| 74,4                     | 0,37       | 2,58       | 95,2               |
| 101                      | 0,4        | 2,56       | 95,4               |
| Gleichgewichts-<br>werte | 0,39       | 2,57       | 95,3 <sup>a)</sup> |

a) Wegen der Bildung nicht identifizierter Nebenprodukte ergibt die Summe der Prozentzahlen nicht in allen Fällen 100 %.

Tabelle 11 Zeitlicher Verlauf der Gleichgewichtseinstellung, ausgehend von (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 in 10%iger Hexanlösung, Katalysator 2 Gew.-% Et<sub>3</sub>N, bezogen auf die eingesetzte Substratmenge, 20,0°C

| Zeit<br>in Stdn          | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u> |
|--------------------------|------------|------------|------------|
| 0                        | 0          | 99,8       | 0,2        |
| 0,01                     | 0,12       | 99,6       | 0,28       |
| 6,3                      | 1,70       | 49,0       | 49,3       |
| 25,1                     | 0,40       | 2,57       | 96,6       |
| 107                      | 0,39       | 2,54       | 97,0       |
| Gleichgewichts-<br>werte | 0,40       | 2,56       | 96,8       |

Tabelle 12 Zeitlicher Verlauf der Gleichgewichtseinstellung, ausgehend von (E)-2-Nitrobuten-(2) 3 in 10%iger Hexanlösung, Katalysator 2 Gew.-% Et<sub>3</sub>N, bezogen auf die eingesetzte Substratmenge, 20,0°C

| Zeit<br>in Stdn          | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u> |
|--------------------------|------------|------------|------------|
| 0                        | 0          | 0,1        | 99,9       |
| 0,01                     | 0          | 0,3        | 99,7       |
| 16,9                     | 0,42       | 0,58       | 99,0       |
| 24,6                     | 0,29       | 1,11       | 98,6       |
| 42,9                     | 0,27       | 2,36       | 97,3       |
| 125                      | 0,55       | 2,29       | 97,1       |
| Gleichgewichts-<br>werte | 0,41       | 2,33       | 97,2       |

Ergebnis:

Obwohl keine drastischen Änderungen der Gleichgewichtskonzentrationen auftreten, kann doch eine leichte Abnahme des  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Tautomeren 3-Nitrobuten-(1) 1 gegenüber dem in Substanz gemessenen Wert festgestellt werden, wie der folgende Vergleich zeigt:

|          | <u>1</u> | <u>2</u> | <u>3</u> |
|----------|----------|----------|----------|
| n-Hexan  | 0,40 %   | 2,49 %   | 96,4 %   |
| Substanz | 0,76 %   | 2,36 %   | 96,8 %   |

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist erwartungsgemäß in verdünnter Hexanlösung geringer als in Substanz. Der Unterschied wird besonders deutlich, wenn man die Abnahme von (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 verfolgt (Abb. 15).

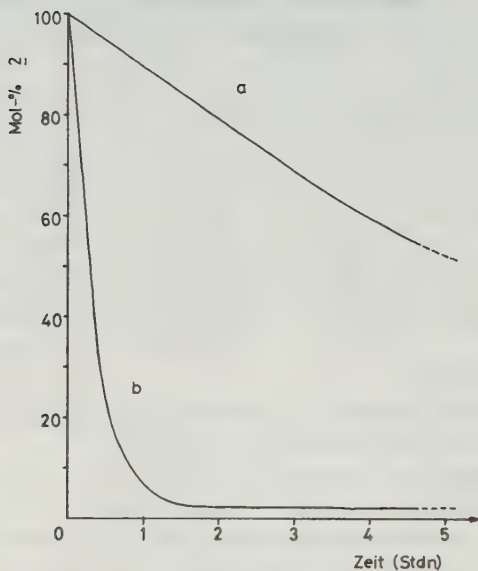


Abb. 15 Unterschiedliche Isomerisierungsgeschwindigkeit bei der Abnahme von (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 a) in n-Hexan, b) in Substanz; Werte aus den Tabellen 6 und 11

Die Tautomerisierungen in n-Hexan mit Triäthylamin als Katalysator sind von Polymerisation begleitet, ebenso wie die in Substanz durchgeführten Versuche. Während die Polymerenbildung bei der Isomerisierung reiner Tautomerer nur zu einer Farbvertiefung führt, beobachtet man bei den Hexanlösungen nach einem Tag die Abscheidung von unlöslichen, flüssigen Polymeren in Form von braunen Tröpfchen an der Wandung und am Boden der

Gefäße. Durch die Polymerisation werden der Lösung laufend Monomere entzogen, so daß die Absolutkonzentrationen nicht während der ganzen Dauer der Gleichgewichtseinstellung konstant bleiben.

Es erhebt sich die Frage, ob nicht auch die Relativkonzentrationen auf diese Weise verändert werden. Wenn ein Tautomer wesentlich schneller polymerisiert als es sich mit den anderen Formen ins Gleichgewicht setzt, so wird man seinen Anteil zu niedrig finden. Die Abnahme der Totalkonzentration an Nitroolefinen in der Lösung müßte dann zu einem stetigen Gang der Relativkonzentrationen führen. Ein solches Verhalten wurde nicht beobachtet. Daher ist es gerechtfertigt, den von den drei Tautomeren aus erreichten stationären Zustand wie ein Gleichgewicht zu behandeln.

Nachdem die Reversibilität der Tautomerisierung von 3-Nitrobuten-(1) 1 und der beiden cis-trans-isomeren 2-Nitrobutene-(2) 2 und 3 durch die Untersuchungen in Substanz und in n-Hexan gesichert war, wurden weitere Versuche in anderen Lösungsmitteln nicht mehr von allen drei Tautomeren aus durchgeführt.

Isomerisierungen in Diäthyläther konnten von 3-Nitrobuten-(1) 1 und (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 ausgehend nicht bis zu konstanten Endgleichgewichtswerten verfolgt werden, da die Gleichgewichtseinstellung so langsam verlief, daß die Polymerisation zur Hauptreaktion wurde. Die Konzentration der Nitrobutene in der Lösung verringerte sich dabei so stark, daß keine zuverlässigen Analysenwerte mehr erhalten werden konnten. Die Tautomerisierung von 3 führte zu konstanten Endkonzentrationen (Tabelle 13).

Tabelle 13 Zeitlicher Verlauf der Isomerisierung von (E)-2-Nitrobuten-(2) 2 bei  $20,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ , 5%ige Lösung in Diäthyläther, 2 Gew.-%  $\text{Et}_3\text{N}$ , bezogen auf die Substratmenge

| Zeit<br>in Stdn | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u> |
|-----------------|------------|------------|------------|
| 0               | 0          | 0          | 100        |
| 0,02            | 0          | 0,1        | 99,9       |
| 0,8             | 0,09       | 0,15       | 99,7       |
| 2,3             | 0,21       | 0,17       | 99,6       |
| 4,4             | 0,26       | 0,13       | 99,6       |
| 8,4             | 0,40       | 0,36       | 99,2       |
| 23,7            | 0,50       | 1,28       | 98,2       |
| 54,3            | 0,32       | 1,30       | 98,4       |
| 76,0            | 0,48       | 1,90       | 97,6       |
| 102             | 0,55       | 2,05       | 97,4       |
| 198             | 0,50       | 1,89       | 97,6       |
| Endwerte        | 0,51       | 1,94       | 97,5       |

Isomerisierungsversuche in Methanol führten nicht zum Tautomeriegleichgewicht, da sich der Alkohol an die Doppelbindung von (E)-2-Nitrobuten-(2) 2 anlagerte. Hierbei entstand 2-Methoxy-3-nitrobutan. Die Bildung dieses  $\beta$ -Nitroalkyläthers wurde durch Synthese eines Vergleichspräparates, das bei der gaschromatographischen Analyse identische Zahlenwerte zeigte, nachgewiesen.

Weitere Untersuchungen sollten Aufschluß darüber geben, in welchem Maße die Gleichgewichtslage durch stärker polare Lösungsmittel verändert werden kann. Auf die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung wurde hier kein Gewicht gelegt. Zwei polare aprotische Lösungsmittel wurden verwendet: Dimethylsulfoxid (DMSO) und Hexamethylphosphorsäuretriamid ( $\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ , abgekürzt HMPT).

Der Einfluß des Dimethylsulfoxids auf das Tautomerengenverhältnis konnte nicht geprüft werden, weil das DMSO unter den für eine gute Trennung der Nitrobutene notwendigen gaschromatographischen Bedingungen ein starkes Tailing zeigte.

Erfolgreicher verliefen Versuche mit HMPT. Dieses Lösungsmittel besitzt eine kleinere Dielektrizitätskonstante ( $DK = 30$ ) als DMSO ( $DK = 49$ ), übertrifft es aber in der Basizität. Nach H. Normant<sup>311</sup> ist HMPT unter den üblichen aprotischen Lösungsmitteln der beste Elektronendonator mit ausgezeichneten Solvatationseigenschaften.

Unsere Ergebnisse bestätigen Normants Feststellungen. Die Isomerisierung von (E)-2-Nitrobuten-(2) 3 in 10%iger HMPT-Lösung (Vol.-%) ergab nach 24 Stunden einen Anteil des  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Tautomeren 1 von 11,3 %, der mehr als 800 Stunden lang konstant blieb (vgl. Tabelle 14). Besonders hervorzuheben ist, daß bei diesen Versuchen kein Triäthylamin zugesetzt wurde. Demzufolge übt HMPT hier eine doppelte Funktion aus: es wirkt als basischer Katalysator und als Solvens.

Stärker als in den anderen Lösungsmitteln und in Substanz treten während der Isomerisierung in HMPT Nebenprodukte in wechselnder Anzahl und Konzentration auf. Ebenso ist Polymerisation zu beobachten, doch verläuft sie nicht so schnell wie die rasch zunehmende Farbvertiefung der Lösung glauben machen möchte. Eine Ausscheidung von Polymeren aus der Lösung konnte nicht beobachtet werden, offenbar sind diese in HMPT löslich.

Tabelle 14 Isomerisierung von (E)-2-Nitrobuten-(2) 2,  
10%ige Lösung in HMPT bei  $20,0 \pm 0,1^{\circ} \text{C}$ ,  
ohne Katalysator

| Zeit<br>in Std'n | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u> |
|------------------|------------|------------|------------|
| 0                | 0          | 0          | 100        |
| 0,33             | 5,6        | 4,4        | 88,5       |
| 16,0             | 7,1        | 3,7        | 84,4       |
| 24,0             | 11,3       | 5,05       | 78,7       |
| 167              | 11,3       | 5,5        | 79,9       |
| 501              | 11,1       | 4,4        | 73,8       |
| 858              | 11,5       | 3,4        | 77,3       |

Zusammenfassung:

Der Einfluß des Reaktionsmediums auf das Gleichgewicht der tautomeren Nitrobutene steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer Arbeiten<sup>256,305</sup>. Je größer die Polarität des Mediums, desto höher wird der Anteil des nichtkonjugierten Tautomeren 3-Nitrobuten-(1) 1. Hier zeigt sich, daß die Fähigkeit eines Lösungsmittels zur unterschiedlichen Solvation verschiedener gebauter Moleküle der Grund für die Beeinflussung von Gleichgewichten ist. Das Verhältnis der cis-trans-Isomeren 2 und 3 wird durch Lösungsmittel nicht in so signifikanter Weise verändert wie das Verhältnis von 1 und 3.

Einen größeren und eindeutigen Effekt erzielt man bei der cis-trans-Isomerie durch Temperaturerhöhung (siehe Kap. 6.3). Die erreichten Endkonzentrationen in den verschiedenen Reaktionsmedien sind in Tabelle 15 gegenübergestellt.

Tabelle 15      Endkonzentrationen in verschiedenen  
Medien der Isomerisierung

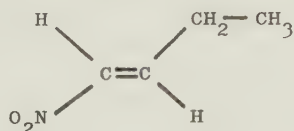
| Medium         | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u> |
|----------------|------------|------------|------------|
| n-Hexan        | 0,40       | 2,49       | 96,4       |
| Diäthyläther   | 0,51       | 1,94       | 97,5       |
| Reine Substanz | 0,76       | 2,36       | 96,8       |
| HMPT           | 11,3       | 5,27       | 79,3       |

#### 6.2.2.2    1,2-Umlagerung von 2-Nitrobuten-(1) 4

Während Umlagerungsversuche mit 2-Nitrobuten-(1) 4 in Substanz keinen Erfolg hatten (vgl. Kap. 6.2.1.3), zeigte das Gaschromatogramm einer mit Triäthylamin versetzten Hexanlösung von 4 schon nach kurzer Zeit das Auftreten einer neuen Substanz an. Die Retentionszeit des neuen Peaks ließ sich nicht mit den Tautomeren 1, 2 oder 3 vereinbaren. Daher wurde eine Isomerisierung in präparativem Maßstab angesetzt. Nach Erreichen des Gleichgewichts wurde das Triäthylamin durch Filtrieren über eine chromatographische Säule mit phosphorsäurebelegtem Kieselgur entfernt und die neu entstandene Verbindung mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie rein dargestellt.

Infrarot- und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen ließen das unbekannte Produkt als trans-1-Nitrobuten-(1) 5 erkennen.

5



trans-1-Nitro-  
buten-(1)

Das entsprechende cis-Isomere konnte im Gaschromatogramm nicht identifiziert werden, es ist aber nicht ausgeschlossen, daß einer von mehreren kleinen Nebenprodukt-Peaks von diesem Isomeren herrührt.

Nach Aufklärung der Struktur von 5 war klar, daß es sich hier um ein Beispiel für die 1,2-Umlagerung von Nitroolefinen handelt, die zuerst von G. Hesse und V. Jäger<sup>93</sup> gefunden wurde. Es tritt hier keine Verschiebung der Doppelbindung durch Prototropie, sondern eine Wanderung der Nitrogruppe auf. Da diese Umlagerung Gegenstand einer parallelen Untersuchung in unserem Arbeitskreis ist<sup>247</sup>, wurde darauf verzichtet, Gleichgewichte von beiden Seiten aus einzustellen und das bei 1, 2 und 3 angewandte Verfahren wieder in allen Einzelheiten durchzuführen.

Wir beschränkten uns darauf, die Umlagerung von 2-Nitrobuten-(1) 4 in n-Hexan und Diäthyläther bis zum Eintreten konstanter Konzentrationen zu beobachten. In n-Hexan wurde außerdem die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von einer Verdopplung der Katalysatorkonzentration gemessen. Die erhaltenen zeitabhängigen Analysenwerte sind in den Tabellen 16, 17 und 18 zusammengestellt.

Tabelle 16 Zeitlicher Verlauf der Umlagerung von 2-Nitrobuten-(1) 4 bei  $20,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ , 10%ige Lösung in n-Hexan, 1 Gew.-%  $\text{Et}_3\text{N}$ , bezogen auf die Substratmenge

| Zeit<br>in Stdn | % <u>4</u> | % <u>5</u> |
|-----------------|------------|------------|
| 0               | 100        | 0          |
| 2,17            | 100        | 0          |
| 5,5             | 98,5       | 1,5        |
| 21,1            | 94,7       | 5,3        |

Tabelle 16 (Fortsetzung)

| Zeit<br>in Std'n | % <u>4</u> | % <u>5</u> |
|------------------|------------|------------|
| 27,3             | 88,2       | 11,8       |
| 45,6             | 65,5       | 34,5       |
| 47,7             | 63,2       | 36,8       |
| 50,8             | 60,6       | 39,4       |
| 103              | 57,4       | 42,6       |
| 201              | 53,5       | 46,5       |
| Konstante        |            |            |
| Endwerte         | 53,5       | 46,5       |

Tabelle 17 Zeitlicher Verlauf der Umlagerung  
von 2-Nitrobuten-(1) 4 bei  $20,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ , 10%ige Lösung in n-Hexan,  
2 Gew.-%  $\text{Et}_3\text{N}$ , bezogen auf die  
Substratmenge

| Zeit<br>in Std'n | % <u>4</u> | % <u>5</u> |
|------------------|------------|------------|
| 0                | 100        | 0          |
| 0,58             | 92,5       | 7,5        |
| 1,21             | 91,6       | 8,4        |
| 2,5              | 87,0       | 13,0       |
| 6,4              | 80,2       | 19,8       |
| 20,2             | 66,9       | 33,1       |
| 25,6             | 60,3       | 39,7       |
| 26,6             | 58,8       | 41,2       |
| 142              | 53,1       | 46,9       |
| 149              | 51,7       | 48,3       |
| 239              | 53,9       | 46,1       |
| Konstante        |            |            |
| Endwerte         | 52,9       | 47,1       |

Tabelle 18 Zeitlicher Verlauf der Umlagerung von  
2-Nitrobuten-(1) 4 bei  $20,0 \pm 0,1^{\circ} \text{C}$ ,  
10%ige Lösung in Diäthyläther, 2 Gew.-%  
 $\text{Et}_3\text{N}$ , bezogen auf die Substratmenge

| Zeit<br>in Stdn | % <u>4</u> | % <u>5</u> |
|-----------------|------------|------------|
| 0               | 100        | 0          |
| 0,01            | 98,1       | 1,9        |
| 0,66            | 93,9       | 6,05       |
| 1,25            | 91,7       | 8,3        |
| 1,63            | 90,0       | 10,0       |
| 2,0             | 88,4       | 11,6       |
| 2,4             | 87,0       | 13,0       |
| 3,7             | 82,6       | 17,4       |
| 4,6             | 81,3       | 18,7       |
| 6,1             | 76,2       | 23,8       |
| 7,3             | 75,1       | 24,9       |
| 16,5            | 65,1       | 34,9       |
| 21,3            | 63,1       | 36,9       |
| 24,3            | 59,3       | 40,7       |
| 26,8            | 57,8       | 42,2       |
| 43,3            | 51,5       | 48,5       |
| 51,3            | 48,6       | 51,4       |
| 70,5            | 47,4       | 52,6       |
| 78,8            | 46,4       | 53,6       |
| 97,7            | 42,6       | 57,4       |
| 141             | 45,4       | 54,6       |
| Konstante       |            |            |
| Endwerte        | 46,0       | 54,0       |

Ergebnis:

Die 1.2-Umlagerung von 2-Nitrobuten-(1) 4 läuft in Diäthyläther mit geringfügig höherer Geschwindigkeit ab als in n-Hexan. Im stationären Zustand<sup>a)</sup> erhöht Diäthyläther als Solvens den Anteil von trans-1-Nitrobuten-(1) um etwa 7 % gegenüber n-Hexan.

Die unterschiedliche Umlagerungsgeschwindigkeit mit 1 bzw. 2 Gew.-% Triäthylamin ist in Abb. 16 dargestellt.

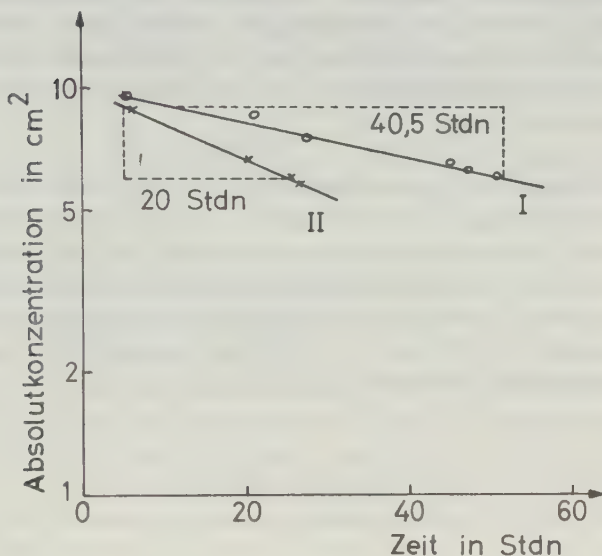


Abb. 16 Geschwindigkeit der 1.2-Umlagerung von 2-Nitrobuten-(1) 4 in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration I: 1 Gew.-% Et<sub>3</sub>N  
II: 2 Gew.-% Et<sub>3</sub>N

<sup>a)</sup> Der Begriff "Gleichgewicht" wird hier vermieden, weil kein exakter Nachweis für die Existenz eines solchen geführt wurde.

Die Konzentrationen sind in Abb. 16 in logarithmischem Maßstab aufgetragen. In dem betrachteten Konzentrationsintervall kann einheitliche Kinetik angenommen werden, da die gemessenen Werte in diesem Bereich Gerade ergeben. Für ein Konzentrationsintervall  $\Delta c = 3 \text{ cm}^2$  entnehmen wir dem Diagramm:

$$\begin{array}{ll} \text{I:} & t_1 = 40,5 \text{ Stdn} \\ \text{II:} & t_2 = 20 \text{ Stdn} \end{array}$$

Das bedeutet, daß eine Verdopplung der Triäthylamin-Konzentration die Umlagerungsgeschwindigkeit verdoppelt. Es liegt also eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration vor.

Lösungen von 2-Nitrobuten-(1) 4 in HMPT ohne Katalysator zeigen auch nach mehreren Wochen keine neuen Peaks bei der gaschromatographischen Analyse. Dieses Verhalten gibt einen Hinweis darauf, daß die 1.2-Umlagerung von Nitroolefinen nach einem anderen Mechanismus verläuft als die Tautomerisierung (Diskussion des Mechanismus siehe Lit.<sup>247</sup>).

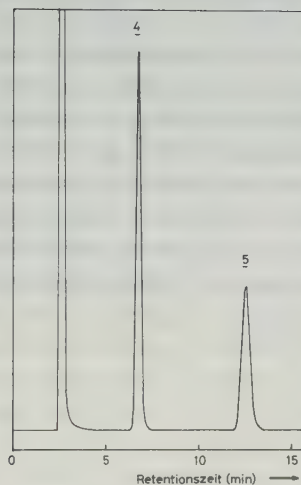
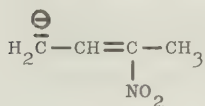
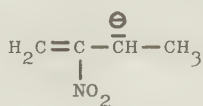


Abb. 17 Umlagerung von 2-Nitrobuten-(1) 4 in  
10%iger Hexanlösung bei 20° C mit  
2 Gew.-% Et<sub>3</sub>N nach 70 Stunden

Der Grund für die Beobachtung, daß die Doppelbindung nicht von der  $\alpha, \beta$ -Stellung in die  $\alpha, \beta'$ -Stellung verschoben wird, dürfte darin zu suchen sein, daß das aus 2-Nitrobuten-(1) 4 durch Abspaltung eines Protons entstehende Carbanion weniger Möglichkeiten zur Stabilisierung besitzt als ein aus 2-Nitrobuten-(2) (Z- oder E-Form) gebildetes Carbanion.



A  
(aus 2, 2)



B  
(aus 4)

Wie aus den Formelbildern leicht zu ersehen ist, kann das freie Elektronenpaar des Carbanions A über eine Kette von 5 Atomen verteilt werden, so daß sich mehr mesomere Grenzformen formulieren lassen als für das Carbanion B. Die Protonen der  $\beta$ -ständigen Methylgruppe in 2-Nitrobuten-(2) besitzen zudem wegen ihrer vinylogenen Stellung die Acidität von  $\alpha$ -Protonen in Nitroalkanen. Es ist auch nicht zu erwarten, daß mit stärkeren Basen eine Doppelbindungsverschiebung bei 4 erreicht werden kann, da schon mit Triäthylamin in Substanz eine sehr rasche Polymerisation erfolgt.

### 6.3 Tautomeriegleichgewichte bei höheren Temperaturen und Bestimmung von thermodynamischen Größen

Da die Lage von Gleichgewichten von der Temperatur abhängt, wurde für das Dreikomponentensystem 3-Nitrobuten-(1) 1, (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 und (E)-2-Nitrobuten-(2) 3 die Änderung der Gleichgewichtszusammensetzung bei Temperaturerhöhung studiert. Als Medium für die Untersuchungen bei höherer Temperatur wurde ein Kohlenwasserstoff gewählt, da in Substanz und anderen Lösungsmitteln die Polymerisation zu stark zunahm. Wegen seiner geringeren Flüchtigkeit war n-Octan besser geeignet als n-Hexan. Die Gleichgewichtseinstellungen wurden ausschließlich von 3 aus bei Temperaturen zwischen 20° C und 120° C vorgenommen. Mit 10%igen Lösungen von reinem 3 in n-Octan und 2 % Triäthylamin wurden die in Tabelle 19 aufgeführten Werte erhalten.

Tabelle 19 Gleichgewichtswerte des tautomeren Nitrobutensystems 1, 2, 3 von 20° bis 120° C, 10%ige Lösungen in n-Octan, Katalysator 2-Gew.-% Et<sub>3</sub>N, bezogen auf die eingesetzte Menge von 3

| Temperatur<br>in °C | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u>         |
|---------------------|------------|------------|--------------------|
| 20,0                | 0,41       | 2,33       | 97,2 <sup>a)</sup> |
| 30,0                | 1,03       | 2,96       | 96,0               |
| 40,0                | 1,1        | 3,2        | 95,7               |
| 60,0                | 1,2        | 4,5        | 94,3               |
| 80,0                | 1,3        | 4,8        | 93,9               |
| 90,0                | 1,5        | 5,2        | 93,3               |
| 100,0               | 2,0        | 5,7        | 92,3               |
| 120,0               | 2,5        | 6,4        | 91,1               |

a) Diese Werte in n-Hexan ermittelt.

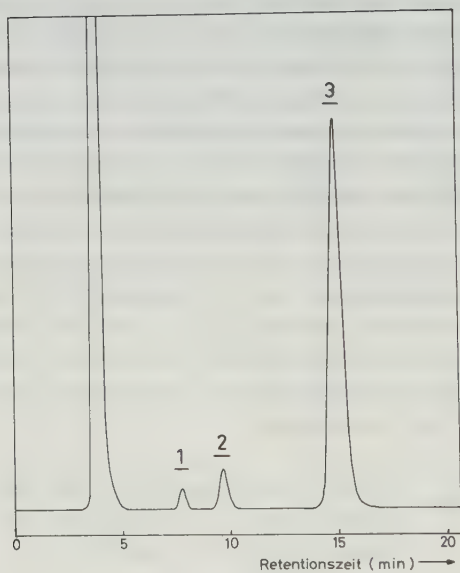


Abb. 18 Isomeriegleichgewicht von (E)-2-Nitrobuten-(2) **2** bei 120° C, 10%ige Lösung in n-Octan mit 2 Gew.-% Et<sub>3</sub>N

Von mehreren miteinander im Gleichgewicht befindlichen Stoffen werden jene mit großem Energieinhalt bei Erhöhung der Temperatur ihrer Umgebung begünstigt. Diese bekannte Tatsache findet man auch für die gekoppelten Gleichgewichte von 1, 2 und 3 bestätigt. Abb. 19 zeigt das Ansteigen der Konzentration von 1 und 2 bei höherer Temperatur.

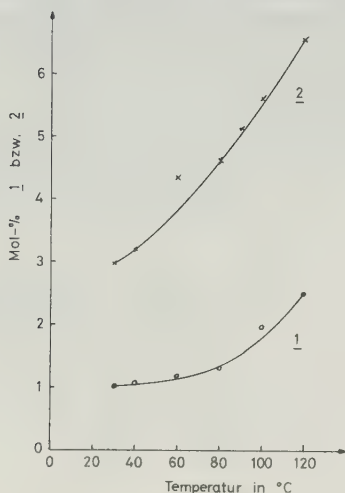


Abb. 19 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsanteile von 3-Nitrobuten-(1) 1 und (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 in 10%iger Octanlösung

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Dreikohlenstoff-Tautomerie von (E)-2-Nitrobuten-(2)  $\underline{2}$   $K_1$  und von (Z)-2-Nitrobuten-(2)  $\underline{2}$   $K_2$  sowie der cis-trans-Isomerie  $K_3$  gehen wir wieder davon aus, daß aus den Daten der gekoppelten Gleichgewichte die Werte der Einzelgleichgewichte entnommen werden können (vgl. Kap. 6.2.1.2). Somit ist  $K_1$  durch  $\underline{[1]}$  und  $\underline{[3]}$ ,  $K_2$  durch  $\underline{[1]}$  und  $\underline{[2]}$  und  $K_3$  durch  $\underline{[2]}$  und  $\underline{[3]}$  bestimmt.

Aus den Gleichgewichtskonstanten bei gegebenen Temperaturen können direkt die Freien Standardreaktionsenthalpien  $\Delta G_T^\circ$  berechnet werden. Auf diese Weise wurden die in Tabellen 20 und 21 zusammengestellten Werte erhalten.

Tabelle 20 Freie Standardreaktionsenthalpien der Dreikohlenstoff-Tautomerie von (E)-2-Nitrobuten-(2)  $\underline{2}$

| Temperatur<br>in °K | $K_1 = \frac{x_1}{x_3}$ | $\Delta G_T^\circ$ in Kcal/Mol |
|---------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 303                 | $1,07 \cdot 10^{-2}$    | 2,74                           |
| 313                 | $1,15 \cdot 10^{-2}$    | 2,76                           |
| 333                 | $1,27 \cdot 10^{-2}$    | 2,89                           |
| 353                 | $1,39 \cdot 10^{-2}$    | 3,01                           |
| 363                 | $1,61 \cdot 10^{-2}$    | 2,98                           |
| 373                 | $2,16 \cdot 10^{-2}$    | 2,84                           |
| 393                 | $2,74 \cdot 10^{-2}$    | 2,82                           |

Tabelle 21 Freie Standardreaktionsenthalpien der  
cis-trans-Isomerie des 2-Nitrobutens-(2)

| Temperatur<br>in °K | $K_3 = \frac{x_2}{x_3}$ | $\Delta G_T^0$ in Kcal/Mol |
|---------------------|-------------------------|----------------------------|
| 303                 | $3,08 \cdot 10^{-2}$    | 2,10                       |
| 313                 | $3,34 \cdot 10^{-2}$    | 2,14                       |
| 333                 | $4,77 \cdot 10^{-2}$    | 2,02                       |
| 353                 | $5,12 \cdot 10^{-2}$    | 2,09                       |
| 363                 | $5,57 \cdot 10^{-2}$    | 2,09                       |
| 373                 | $6,17 \cdot 10^{-2}$    | 2,07                       |
| 393                 | $7,02 \cdot 10^{-2}$    | 2,08                       |

Aus den beiden Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_3$  ergibt sich die dritte:  $K_2 = K_1/K_3 = x_1/x_2$ . Mit dieser Beziehung kann man die Freie Standardreaktionsenthalpie der Dreikohlenstoff-Tautomerie von (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 berechnen (Tabelle 22).

Tabelle 22 Freie Standardreaktionsenthalpie der  
Dreikohlenstoff-Tautomerie von  
(Z)-2-Nitrobuten-(2) 2

| Temperatur<br>in °K | $K_2 = \frac{x_1}{x_2}$ | $\Delta G_T^0$ in Kcal/Mol |
|---------------------|-------------------------|----------------------------|
| 303                 | 0,348                   | 0,64                       |
| 313                 | 0,342                   | 0,67                       |
| 333                 | 0,266                   | 0,88                       |
| 353                 | 0,272                   | 0,91                       |
| 363                 | 0,289                   | 0,90                       |
| 373                 | 0,350                   | 0,78                       |
| 393                 | 0,390                   | 0,74                       |

Die Temperaturabhängigkeit der Freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$  kann zur Berechnung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$  benutzt werden. Nimmt man an, daß  $\Delta H^\circ$  für den betrachteten Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur ist, so muß sich bei einer Auftragung des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten gegen die reziproke Temperatur eine Gerade ergeben. Am oberen und unteren Ende des Bereiches treten, wie es häufig gefunden wird<sup>317</sup>, Abweichungen von der Linearität auf. Ein vernünftiger Kompromiß in dieser Situation ist die Auswahl eines Temperaturintervalls von 40 bis 50°C und Zuordnung des berechneten Wertes von  $\Delta H_T^\circ$  zur mittleren Temperatur.

Wie Abb. 20 zeigt, liegen die Werte zwischen 40 und 80°C auf Geraden. Die Auswertung der graphischen Darstellung liefert für den Übergang  $3 \rightleftharpoons 1$  eine Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{333}^\circ = 1,1 \pm 0,2$  Kcal/Mol und für die cis-trans-Umwandlung  $3 \rightleftharpoons 2$   $\Delta H_{333}^\circ = 2,1 \pm 0,3$  Kcal/Mol. Nach dem Satz der konstanten Wärmesummen von Hess ergibt sich für die Dreikohlenstoff-Tautomerie des (Z)-2-Nitrobutens-(2)  $\Delta H_{333}^\circ = 1,0$  Kcal/Mol, wobei dieser Wert mit größerer Unsicherheit als die beiden anderen behaftet ist.

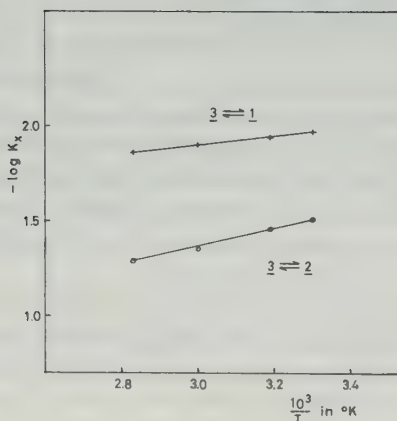


Abb. 20 Abhängigkeit des negativen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten von der reziproken Temperatur

#### Zusammenfassung:

Die Dekonjugierung sowohl von (E)-2-Nitrobuten-(2)  $\underline{3}$  als auch von (Z)-2-Nitrobuten-(2)  $\underline{2}$  ist durch eine positive Reaktionsenthalpie charakterisiert; es handelt sich also in beiden Fällen um eine endotherme Reaktion. Auch zur Umwandlung von  $\underline{3}$  in sein geometrisches Isomeres  $\underline{2}$  muß Energie aufgewendet werden. Dementsprechend wachsen die Anteile von  $\underline{1}$  und  $\underline{2}$ , wenn das kombinierte Gleichgewicht bei höherer Temperatur eingestellt wird.

#### 6.4 Kinetik und Mechanismus der Gleichgewichtseinstellung

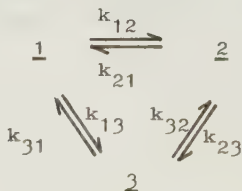
Bei einer komplexen Reaktion, wie sie die Überlagerung von Tautomerisierung und cis-trans-Isomerisierung bei Nitrobutenen darstellt, versagen die üblichen Methoden zur Bestimmung von Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante. Beispielsweise führten Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der Halbwertszeit <sup>312</sup> zu keinem vernünftigen Ergebnis.

Daher wurden graphische Darstellungen des Konzentrationsverlaufs in Abhängigkeit von der Zeit zur Hilfe genommen (Abb. 21 - 23).

Die meisten Umwandlungen dieser Art verlaufen nach Zeitgesetzen 1. Ordnung<sup>313</sup>. Wir betrachten nun eine Isomerisierung ausgehend von 3-Nitrobuten-(1) 1. Im Anfangsbereich der Isomerisierung sind die Konzentrationen von 2 und 3 noch klein, die Rückreaktionen daher sehr viel langsamer als die Hinreaktion. Für die Abnahme von 1 kann man daher in diesem Bereich das Zeitgesetz für eine Reaktion der 1. Ordnung anwenden. Die Rechnung ergibt eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$k_1 = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}.$$

Schematisch dargestellt hat unser System folgende Form:



Daraus geht hervor, daß die Geschwindigkeitskonstante für das Verschwinden von 1  $k_1$  gleich der Summe zweier Geschwindigkeitskonstanten ist:

$$k_1 = k_{12} + k_{13}.$$

Für die Abnahme von 2 kann unter gleichen Voraussetzungen eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_2 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  berechnet werden. Für  $k_2$  gilt analog  $k_1$ :  $k_2 = k_{21} + k_{23}$ .

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  für die Abnahme von 3 kann nicht auf diese Weise berechnet werden. Doch verspricht dieses Verfahren in Verbindung mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität <sup>314,315</sup> am ehesten eine spätere rechnerische Lösung des Problems.

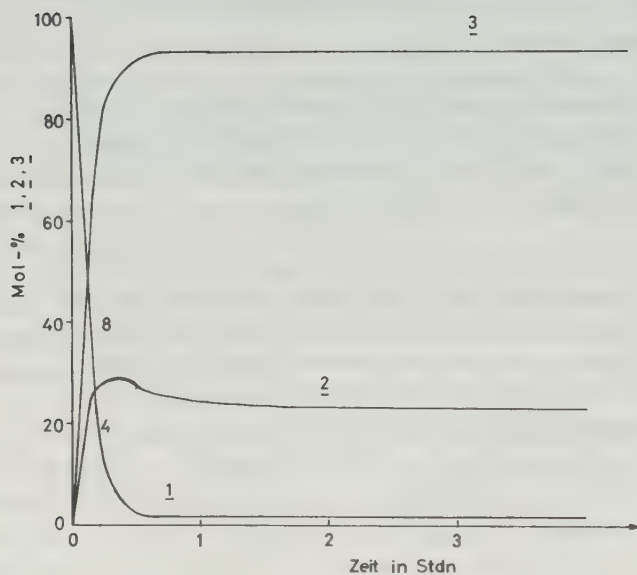


Abb. 21 Gleichgewichtseinstellung von 3-Nitrobuten-(1) 1 aus in Substanz bei 20,0° C, 1 Gew.-% Et<sub>3</sub>N (für 2 gilt ein abweichender Maßstab)

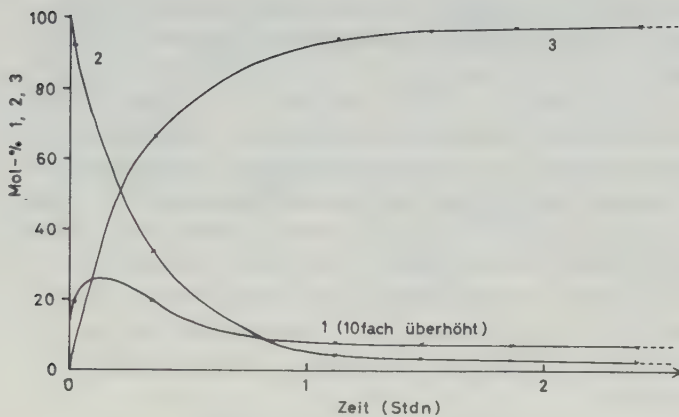


Abb. 22 Gleichgewichtseinstellung von (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 aus in Substanz bei 20,0° C, 1 Gew.-%  $\text{Et}_3\text{N}$

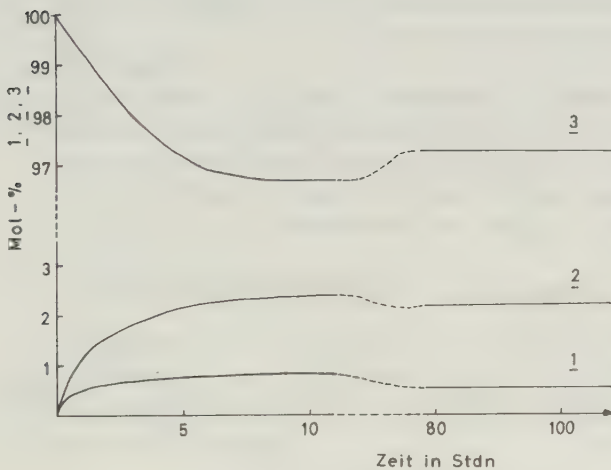


Abb. 23 Gleichgewichtseinstellung von (E)-2-Nitrobuten-(2) 2 aus in Substanz bei 20,0° C, 1 Gew.-%  $\text{Et}_3\text{N}$

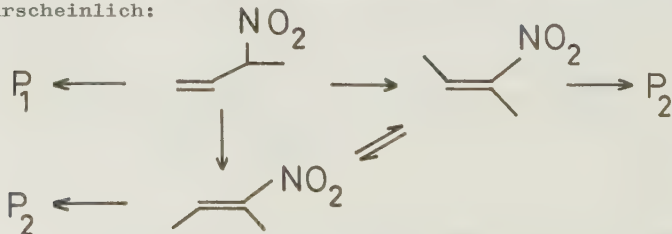
Aus den Abbildungen 21 bis 23 lassen sich qualitative Aussagen über die ablaufenden Prozesse gewinnen.

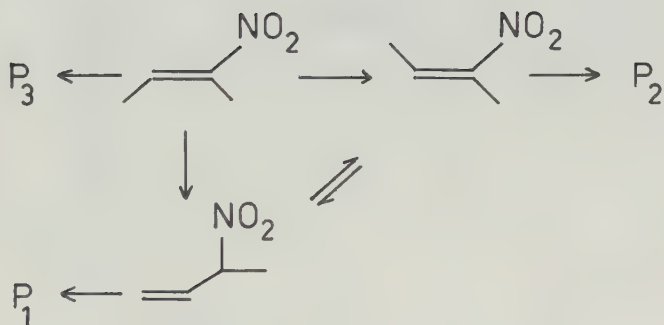
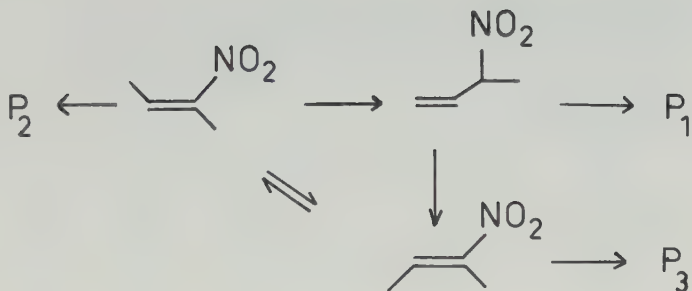
Die Isomerisierung des dekonjugierten Tautomeren 1 liefert 2 und 3 in Parallelreaktionen. Bereits nach 2 Stunden werden die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr klein; zu diesem Zeitpunkt ist der Anteil von 1 und 2 aber noch rund doppelt so groß wie im Gleichgewicht, bis zu dessen Einstellung noch mehrere hundert Stunden vergehen. Die Polymerisation verhindert hier eine genaue Bestimmung des Endgleichgewichts.

Abbildung 22 zeigt einen Konzentrations-Zeit-Verlauf, wie er bei Folgereaktionen aufzutreten pflegt. Das legt die Annahme nahe, daß 2 zunächst in 1 übergeht, aus dem in einer Folgereaktion 3 gebildet wird. Die Verbindung 2 setzt sich am schnellsten mit ihren Isomeren ins Gleichgewicht; bereits nach 2 Stunden werden die Endwerte erreicht.

Aus 3 (Abb. 23) entstehen 1 und 2 in Parallelreaktionen. Nach etwa 25 Stunden bleibt die Konzentration von 1 konstant, nur die beiden geometrischen Isomeren wandeln sich noch um. Konstante Werte beobachtet man nach rund 60 Stunden.

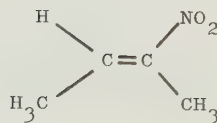
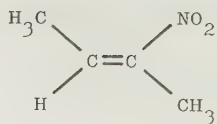
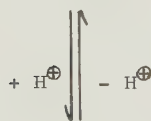
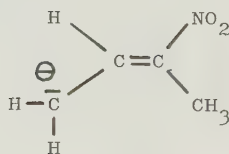
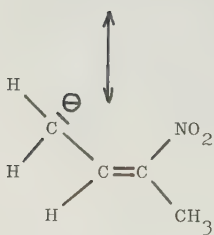
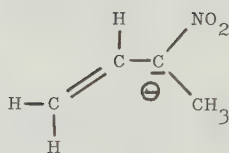
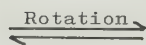
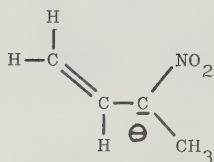
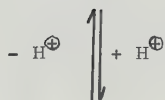
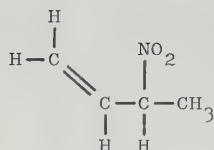
Diese Befunde machen nachstehende Reaktionsfolgen wahrscheinlich:



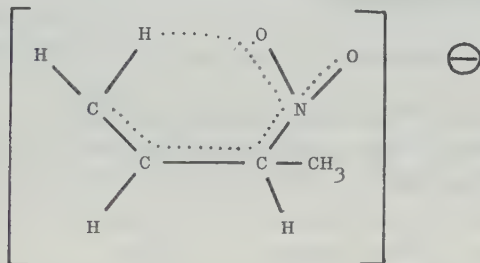


$P_i$ : Polymeres der Substanz i

Der erste Schritt des Mechanismus der Tautomerisierung ist sicher Deprotonierung durch die anwesende Base. Im Übergangszustand ist ein resonanzstabilisiertes Carbanion anzunehmen.

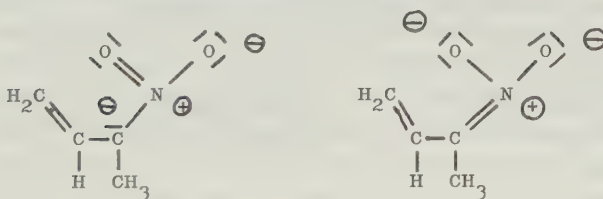


Unter Berücksichtigung völlig delokalisierten Bindungselektronen könnte der Übergangszustand folgende Form besitzen:



Das Postulat von Hammond macht einen Übergangszustand obiger Struktur wahrscheinlich, denn die relativ große Isomerisierungsgeschwindigkeit von 2 läßt darauf schließen, daß dieses eine ähnliche Geometrie wie der Übergangszustand besitzt. Die energetischen Verhältnisse stützen diese Annahme: die Umwandlung von 1 und 2 in 3 verläuft exotherm.

Zu diskutieren ist auch das intermediäre Auftreten von Nitronat-Anionen.



Die gleichen Zwischenstufen wie für die Tautomerenumwandlung sind auch für die Polymerisation anzunehmen.

## 7. Katalyse durch Anionenaustauscher

### 7.1 Kurze Beschreibung der Austauscher und ihrer Handhabung

Anionenaustauscher besitzen die gleichen Stickstoff-Funktionen wie tertiäre Amine, bzw. quartäre Ammoniumverbindungen. Bei katalytischen Verfahren ist es oft von Vorteil, wenn die basische Gruppe mit einer festen unlöslichen Matrix verknüpft ist. Katalysatoren dieser Art können nach Beendigung einer Reaktion leicht abgetrennt und wieder regeneriert werden.

Bei unseren Untersuchungen über die Tautomerie von Nitrobutenen stellte sich die Frage, ob Anionenaustauscher geeignet sind, die Umwandlung der Tautomeren zu katalysieren. Im Falle einer positiven Antwort galt weiteres Interesse den Gemeinsamkeiten oder Unterschieden der Katalyse mit Aminen und Austauscherharzen.

Aus den vielen im Handel erhältlichen Typen wurden einige für unsere Arbeiten ausgewählt, die in der folgenden Übersicht zusammengestellt sind.

#### a) Gel-Harze

stark basisch

Typ I

Amberlite IRA 400

Dowex 1 x 4

Typ II

Amberlite IRA 410

Dowex 2 x 4

schwach basisch

Amberlite IR 45

b) Makroretikuläre Harze

stark basisch

Typ I

Amberlyst A 26

Typ II

Amberlyst A 29

schwach basisch

Amberlyst A 21

Die makroretikulären Harze besitzen größere Poren als die Gel-Harze und sind dadurch nach Angabe der Hersteller besser für nichtwäßrige Lösungen geeignet.

Die funktionelle Gruppe der stark basischen Austauscher vom Typ I ist die Trimethylammoniumgruppe, die über eine Methylengruppe an einen aromatischen Kern der polymeren Matrix gebunden ist. Beim Typ II ist eine der Methylgruppen am Stickstoff durch die Hydroxyäthylgruppe ersetzt (vgl. Kap. 3). Die Aminogruppe der schwach basischen Anionenaustauscher kann nach Angabe der Hersteller primär, sekundär oder tertiär sein.

Beim Arbeiten mit Ionenaustauschern wurden zwei verschiedene Techniken angewendet: der Satzbetrieb und das Säulenverfahren. Der Satzbetrieb besteht in seiner einfachsten Form im Stehenlassen des Substrats zusammen mit dem Austauscher in einem beliebigen Gefäß<sup>292</sup>. Durch heftiges Rühren mit einem Magnetrührer wurde für intensiveren Kontakt der Substanzlösungen mit dem Austauscher gesorgt.

Für das Säulenverfahren wurde ein thermostatisierbares chromatographisches Trennrohr verwendet.

Die stark basischen Anionenaustauscher werden mit Chlorid als Gegenion (= austauschbares Ion) geliefert.

Versuche mit dieser Lieferform zeigten, daß sie keinerlei katalytische Aktivität in Bezug auf die besprochenen Umlagerungen der Nitrobutene hat. Vor dem Einsatz muß daher jeder stark basische Austauscher mit wäßriger Natronlauge in die Hydroxid-Form übergeführt werden.

Wegen der Wasserempfindlichkeit von Nitroolefinen ist es erforderlich, die Harze sehr sorgfältig zu trocknen; die Handelspräparate erhalten durchschnittlich 50 % Wasser.

## 7.2 Isomerisierungen mit Anionenaustauschern

Der größte Teil der Untersuchungen erfolgte im Satzbetrieb. Dazu wurden 1- bis 2-prozentige Nitroolefin-Lösungen mit einem Austauscher bei Raumtemperatur geführt.

### 7.2.1 Versuche mit 2-Nitrobuten-(1) 4

2-Nitrobuten-(1) 4 wurde als 1- und 2-prozentige Lösung in n-Pentan und n-Hexan mit Amberlite IRA 400, Dowex 1 x 4 und Amberlyst A 26 umgesetzt. Das Ergebnis war negativ. In allen Fällen - mit einer Ausnahme - konnte nur das Ausgangsprodukt im Gaschromatogramm gefunden werden. Bei dem Ausnahmefall wurde das Auftreten von 1-Nitrobuten-(1) 5 bis zu einer maximalen relativen Konzentration von 26 % nach 2 1/2 Stunden beobachtet. Danach nahm 5 rasch wieder ab und war nach 18 Stunden praktisch völlig verschwunden. Dieses Resultat konnte bei einer Reihe von Versuchen nicht reproduziert werden, so daß es auf eine Verunreinigung des Austauschers zurückgeführt wird.

Es kann daher festgestellt werden, daß Anionenaustauscher die 1.2-Umlagerung des 2-Nitrobutens-(1) 4 nicht katalysieren.

#### 7.2.2 Anwendung auf das Dreikomponenten-System

3-Nitrobuten-(1) 1, (Z)-2-Nitrobuten-(2) 2  
und (E)-2-Nitrobuten-(2) 3

Für die Untersuchungen der Isomerisierung mit Anionenaustauschern wurden die reinen Tautomeren 1, 2 und 3 in Kohlenwasserstoffen als Standardlösungsmittel gelöst. Um für eine bestimmte Temperatur eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, kam ein genügend großer Überschuß des Austauschers zur Anwendung. Beim Satzbetrieb betrug das Gewichtsverhältnis Austauscher : Substrat 20 : 1, beim Säulenverfahren bis 23 : 1.

(E)-2-Nitrobuten-(2) 3 wurde in drei gleichzeitig unter völlig identischen Bedingungen durchgeführten Versuchen mit Amberlite IRA 400 in p.a.-Qualität isomerisiert. Nach 21 Tagen ergab die gaschromatographische Analyse folgendes Ergebnis (Tabelle 22):

Tabelle 22 Endwerte der Isomerisierung von (E)-2-Nitrobuten-(2) 3, 1%ige Lösung in n-Octan mit Amberlite IRA 400 p.a. bei Raumtemperatur (Mittelwert 21,5° C)

| Versuch     | Relativkonzentration in % |          |          |                 |
|-------------|---------------------------|----------|----------|-----------------|
|             | <u>1</u>                  | <u>2</u> | <u>3</u> | Zeit<br>in Stdn |
| A           | 5,85                      | 2,87     | 91,2     | 519             |
| B           | 5,85                      | 2,60     | 91,5     | 519             |
| C           | 5,60                      | 3,40     | 91,0     | 519             |
| Mittelwert: | 5,76                      | 2,96     | 91,2     |                 |

Die Werte für 1 und 3 weichen stark von den mit Tri-äthylamin ermittelten ab, während der Anteil von 2 innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt:

|                    |        |          |        |          |        |          |
|--------------------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
| Amberlite IRA 400: | 5,76 % | <u>1</u> | 2,96 % | <u>2</u> | 91,2 % | <u>3</u> |
| Et <sub>3</sub> N: | 0,41 % | <u>1</u> | 2,33 % | <u>2</u> | 97,2 % | <u>3</u> |

Nach 519 Stunden ist aber die Totalkonzentration an Nitrobutenen in der Lösung auf rund 6 % des Anfangswertes abgesunken. Die Hauptmenge der Tautomeren ist der Lösung durch Polymerisation entzogen worden. Die gebildeten Polymeren sind hier nicht durch braunrote Färbung und Ausfällung erkennbar, sondern schlagen sich auf den Austauscherkörnchen nieder. Mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Aceton, können sie wieder abgelöst werden.

Es ist auch möglich, daß die monomeren Nitrobutene zum Teil am Ionenaustauscher adsorbiert und dadurch aus dem Inneren der Lösung entfernt werden, wobei der adsorbierte Anteil der gaschromatographischen Analyse entgeht.

Die Polymerisation der einzelnen Tautomeren verläuft offensichtlich mit verschiedener Geschwindigkeit. Ein Versuch mit Amberlite IRA 410 stützt diese Annahme (Tabelle 23).

Tabelle 23 Zeitlicher Verlauf der Isomerisierung von (E)-2-Nitrobuten-(2) 2, 2%ige Lösung in n-Octan, Raumtemperatur (Mittel 21,5° C), Amberlite IRA 410

| Zeit in Stdn | % <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u> |
|--------------|------------|------------|------------|
| 0            | 0          | 0          | 100        |
| 8,9          | 0,2        | 1,0        | 98,8 a)    |
| 23,8         | 1,2        | 2,9        | 95,9       |
| 47,6         | 1,4        | 2,8        | 95,8       |
| 78,8         | 2,3        | 4,6        | 93,1       |
| 99,8         | 3,9        | 2,7        | 93,4       |
| 176,0        | 6,3        | 2,9        | 90,8       |
| 509          | 7,4        | 2,8        | 89,8       |

a) Nicht alle gemessenen Werte sind hier aufgeführt.

Man erkennt eine langsame Isomerisierung im Verlaufe von 24 Stunden bis zu einem stationären Zustand, der weitere 24 Stunden lang anhält. Danach treten stark schwankende Werte auf. Dieser Sachverhalt ist zu erklären, wenn man annimmt, daß die Tautomeren durch Nebenreaktionen (Polymerisation) mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verbraucht werden.

Ein ähnliches Resultat wurde in einem weiteren Ansatz mit Amberlite IRA 400 erzielt. Hier ergaben sich folgende Meßwerte:

|               |                |                |                 |
|---------------|----------------|----------------|-----------------|
| nach 25 Stdn  | 1,0 % <u>1</u> | 3,5 % <u>2</u> | 95,5 % <u>3</u> |
| nach 367 Stdn | 5,4 % <u>1</u> | 6,0 % <u>2</u> | 89,7 % <u>3</u> |

Hieraus folgt zugleich, daß die Anionenaustauscher des Typs II (IRA 410) sich in der katalytischen Wirksamkeit gegenüber den untersuchten Tautomeren vom Typ I praktisch nicht unterscheiden.

Geht man von 3-Nitrobuten-(1) 1 aus, so läßt sich die Konkurrenz der Polymerisation gegenüber der Gleichgewichtseinstellung zeigen (Abb. 24).

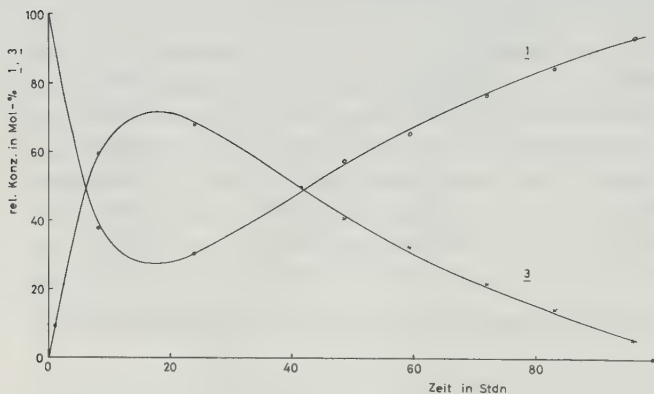


Abb. 24 Verlauf der Isomerisierung von 1,  
1%ige Lösung in n-Octan, Raumtemperatur  
(Mittelwert  $21,5^{\circ}\text{C}$ ), Amberlite IRA 400 p.a.

1 lagert sich in 2 und 3 um bis zu einer Minimalkonzentration von 27 %, der ein Maximum an 3 von rund 72 % entspricht; dieser Zustand ist nach rund 20 Stunden erreicht.

Von nun an wird das Bild durch die Polymerisation von 3 beherrscht. Dadurch reichert sich 1 wieder stark in der Lösung an, bis 93,5 % erreicht sind. 3 ist zu diesem Zeitpunkt (96 Stunden) nur noch zu 5,4 % in der Lösung. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf von 2 wurde in der Darstellung nicht angegeben, da er während der ganzen Dauer der Isomerisierung zwischen 1 und 2 % blieb.

Weitere Analysen konnten nicht durchgeführt werden, weil die Totalkonzentration an Nitrobutenen zu gering war.



Abb. 25 Isomerisierung von 3-Nitrobuten-(1) 1,  
1%ige Lösung in n-Octan bei Raumtemperatur (Mittel 21,5° C),  
Amberlite IRA 400 p.a., nach 4 Stunden

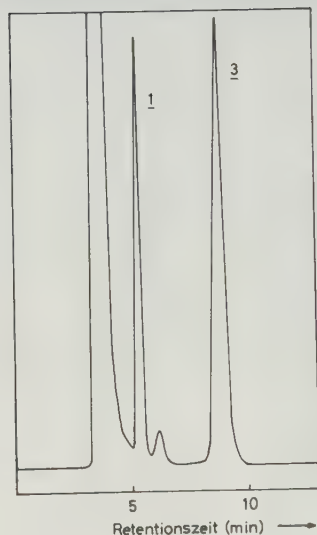


Abb. 26 Isomerisierung von 3-Nitrobuten-(1) 1,  
1%ige Lösung in n-Octan bei Raumtempe-  
ratur (Mittel  $21,5^{\circ}\text{C}$ ),  
Amberlite IRA 400 p.a., nach 24 Stunden

Ein Vergleich mit der Isomerisierung von 1 in Gegenwart von Triäthylamin (siehe Tab. 10) zeigt, daß die Geschwindigkeit der Reaktion mit Amberlite IRA 400 zu Beginn annähernd doppelt so groß ist wie mit dem Amin. Eine Betrachtung der Katalysator- und Substratkonzentrationen soll zeigen, ob Amin oder Austauscherharz bei vergleichbaren Bedingungen eine höhere Umwandlungsgeschwindigkeit erzeugen.

Bei den aminkatalysierten Ansätzen wurde 0,1 mMol, das entspricht 0,1 mVal reines Triäthylamin zugegeben (2 Gewichtsprozent).

Für die stark basischen Anionenaustauscher vom Typ I (Amberlite IRA 400, Dowex 1 X 4) wird vom Hersteller eine Kapazität von 3,5 mVal pro Gramm trockenes Harz angegeben. In gleichen Lösungsvolumina haben wir also im Falle des Triäthylamins 0,1 mVal, im Falle des Austauschers 3,5 mVal basische Funktionen vorliegen. Berücksichtigt man nun noch, daß die Ausgangskonzentration an Nitrobuten der triäthylaminhaltigen Lösungen 10mal so groß war wie die der mit Austauscher versetzten Lösungen, so ist ein Geschwindigkeitsverhältnis 1:3,5 (Amin:Austauscher) zu erwarten, vorausgesetzt, daß die Reaktion von der 1. Ordnung in Katalysator und Substrat ist.

Das experimentell beobachtete Geschwindigkeitsverhältnis von etwa 1:2 zeigt, daß Anionenaustauscher eine ähnliche Isomerisierungsgeschwindigkeit bewirken wie Triäthylamin. Die Halbwertszeit (Zeit, in der 1 zur Hälfte verbraucht ist), beträgt 5,7 Stunden bei Austauscherkatalyse und 10 bis 15 Stunden bei Aminkatalyse.

Ebenso wie die Isomerisierung wird aber auch die Polymerisation beschleunigt, so daß man keine echten Gleichgewichtswerte erhält.

(Z)-2-Nitrobuten-(2) 2 behält auch gegenüber Anionenaustauschern seine Rolle als das am schnellsten isomerisierende Tautomere. Die hohe Isomerisierungsgeschwindigkeit ist wohl der Grund, warum man von 2 aus zu einer Gleichgewichtseinstellung kommt, bevor die Polymerisation überwiegt. Mit Amberlite IRA 400 p.a.

wurden folgende Werte erhalten:

Reaktionszeit 26 Stunden 0,4 % 1 1,7 % 2 97,7 % 3

Nach 14 Tagen ( $\sim 340$  Stdn) sank die Nitroolefinkonzentration auch in dieser Lösung unter die Nachweisgrenze.

Am Beispiel der Isomerisierung von 2 wurde untersucht, ob die Reinheitsgrade "pract." und "p.a." der Ionenaustauscher einen Unterschied in der Reaktivität bedingen. Nach unseren Beobachtungen katalysieren beide mit gleicher Geschwindigkeit, aber bei der Qualität "pract." trat früher Polymerisation ein. Nach 29 Stunden ergab die Analyse

2,2 % 1 4,2 % 2 93,6 % 3

bei einer Totalkonzentration von rund 20 % der ursprünglichen Menge. Der Hauptunterschied der beiden Austauscherqualitäten besteht in einem engeren Korngrößenbereich der p.a.-Ausführung. Es blieb offen, ob die stark differierende Korngröße oder eine Verunreinigung die Polymerisation beschleunigt.

Versuche mit Diäthyläther litten unter der Flüchtigkeit dieses Lösungsmittels. Sollten Isomerisierungen lange Zeit beobachtet werden, so war von Zeit zu Zeit ein Ersatz des verdunsteten Äthers erforderlich.

Mit Dowex 1 x 4 zeigte eine 1%ige Lösung von 3 in Diäthyläther nach 239 Stunden eine Zusammensetzung

0,4 % 1 2,4 % 2 97,2 % 3,

die dem triäthylaminkatalysierten Gleichgewicht im gleichen Lösungsmittel sehr ähnelt (siehe Tabelle 13). Allerdings war bei den letzten Messungen die Total-

konzentration wiederum auf etwa 1/20 gegenüber der eingesetzten Menge gesunken.

Da das Säulenverfahren nicht beliebig lange Zeit ausgedehnt werden kann, wurde hierfür das relativ schnell isomerisierende 2 als Ausgangssubstanz gewählt. Auf den mit n-Hexan befeuchteten Austauscher wurde reines 2 aufgegeben und anschließend mit n-Hexan eluiert. Das Resultat gibt Tabelle 24 wieder.

Tabelle 24 Fraktionen der Isomerisierung von 2 im Säulenverfahren bei  $20,0 \pm 0,1^{\circ} \text{C}$ , Laufmittel n-Hexan, Amberlite IR 45 p.a. in 20fachem Überschuß, bezogen auf 2

| Fraktion | Zusammensetzung |            |            | Gehalt<br>(Totalkonzentration) |
|----------|-----------------|------------|------------|--------------------------------|
|          | % <u>1</u>      | % <u>2</u> | % <u>3</u> |                                |
| 1        | 7,5             | 6,3        | 82,5       | 1,4 %                          |
| 2        | 0,5             | 4,5        | 95,0       | 76,2 %                         |
| 3        | 1,8             | 6,4        | 91,7       | 21,1 %                         |
| 4        | 12,3            | 4,8        | 83,0       | 1,05 %                         |
| 5        | 0,7             | 65,5       | 33,8       | 0,1 %                          |
| 6        | 0               | 96,2       | 3,8        | 0,1 %                          |

Anders als bei einer Isomerisierung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>305</sup> zeigen die nacheinander aufgefangenen Fraktionen stark wechselnde Zusammensetzung. Dies ist eine Folge der relativ geringen Geschwindigkeit der Isomerisierungsreaktion. Auch wenn man das Eluat so langsam wie möglich abtropfen läßt, erhält man keine Fraktionen konstanter Zusammensetzung. Für diesen Zweck käme ein kontinuierliches Säulenverfahren in Frage. Jedoch erscheint dieses in Bezug auf die im Laboratorium mit vertretbarem Aufwand darstellbaren Mengen der Nitrobuten-Tautomeren nicht geeignet. Aber auch die einmalige diskontinuierliche Substanzaufgabe führt innerhalb von 10 bis 15 Minuten in der Hauptfraktion zu einem Isomerenverhältnis, das beim Satzver-

fahren erst nach mehr als 10 Stunden erreicht wird.

#### Ergebnis:

Anionenaustauscher katalysieren die Einstellung von Tautomerie- und cis-trans-Isomerie-Gleichgewichten der Nitrobutene, nicht dagegen die 1,2-Umlagerung der Nitrogruppe.

Die Geschwindigkeit der Isomerisierung wird durch Anionenaustauscher etwa im gleichen Maße beschleunigt wie durch Triäthylamin. Das experimentell beobachtete Geschwindigkeitsverhältnis ergibt extrapoliert auf gleiche Konzentrationen an Katalysator und Substrat eine um den Faktor 1.7 höhere Isomerisierungsgeschwindigkeit bei Katalyse durch stark basische Anionenaustauscher. Die Polymerisation wird durch Anionenaustauscher stärker beschleunigt als durch Triäthylamin. Dies hat zur Folge, daß von 3-Nitrobuten-(1) aus kein Gleichgewicht erreicht wird. (E)-2-Nitrobuten-(2) ergibt nach 24 bis 48 Stunden Tautomerengemische, deren Zusammensetzung den mit Triäthylamin erreichten Endgleichgewichten entspricht. Diese Konzentrationswerte ändern sich jedoch mit zunehmender Reaktionsdauer wieder, was auf Polymerisations- und Adsorptionsvorgänge zurückgeführt wird. Die Isomerisierung von (Z)-2-Nitrobuten-(2) zeigt, daß das mit Triäthylamin erhaltene Gleichgewicht auch mit Anionenaustauschern eingestellt werden kann, sofern nur die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung genügend groß gegenüber den Geschwindigkeiten auftretender Nebenreaktionen ist.

## Experimenteller Teil



## 1. Allgemeines

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden in gereinigter Form eingesetzt. Kohlenwasserstoffe und Äther wurden durch adsorptive Filtration über aktives Aluminiumoxid (Woelm W 200 basisch bzw. neutral) von Wasser und polaren Verunreinigungen befreit<sup>316</sup>, Dimethylsulfoxid wurde durch Destillation unter Stickstoff im Vakuum gereinigt.

Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde zur Reinigung über Calciumhydrid destilliert.

Das als Katalysator eingesetzte Triäthylamin wurde mit Natriumdraht am Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann destilliert.

Die Anionenaustauscher enthalten in der Lieferform 45 bis 65 % Wasser. Die Chloridformen der Austauscher wurden durch Erwärmen im Trockenschrank bis 70° C, die Hydroxid-Formen durch Erwärmen im Trockenschrank oder im Vakuum bis 50° C, jeweils 12 Stunden lang entwässert.

Zum Austausch des Chloridions gegen das Hydroxidion wurden die schwach basischen Harze in einem Chromatographierohr mit 1%iger, die stark basischen ebenso mit 4%iger Natronlauge im Überschuß versetzt und anschließend mit destilliertem Wasser neutral gewaschen.

Die Ultraviolett-spektren wurden mit dem Leitz-Unicam-Spektrophotometer SP 800 von  $3 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösungen in n-Hexan aufgenommen, wobei die Schichtdicke 10 mm betrug.

Zur Aufnahme der Infrarotspektren diente der Beckman-Spektrograph IR 12. Es wurden die reinen Substanzen als Filme von 0,01 mm Dicke vermessen.

Herrn Dr. A. Haag danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren und für seine Hilfe bei der Diskussion derselben, ebenso für seine Anleitung zur Messung der UV-Spektren.

Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Jeol-Gerät C 60 H gemessen. Lösungsmittel war in allen Fällen Tetrachlorkohlenstoff, als innerer Standard wurde Tetramethylsilan verwendet. Die Konzentration der Proben betrug 150 mg/0,4 ml. Den Herren Dozenten Dr. K. Geibel und Dr. A. Maercker bin ich für nützliche Hinweise bei der Diskussion der Kernresonanzspektren dankbar.

Herrn Zankl danke ich für die Ausführung der Elementaranalysen.

## 2. Darstellung von Nitroalkoholen

### 3-Nitrobutanol-(2)

(nach Vanderbilt und Hass<sup>13</sup>, abgewandelt auf Grund eigener Versuche)

Ein Dreihalskolben wird mit Tropftrichter, Rührer und Innenthermometer versehen. Im Kolben legt man 150 g (2,0 Mol) Nitroäthan und 90 ml Äthanol vor, gibt zunächst 4 ml einer 10 N Natronlauge zu und tropft dann 90 g (2,04 Mol) frisch destillierten Acetaldehyd ein.

Um den Acetaldehyd ganz frisch destilliert einzusetzen, führt man die Destillation am besten neben der Kondensation durch und nimmt das eisgekühlte Destillat in kleinen Portionen ab, die man sofort kondensiert. Durch Außenkühlung mit Eiswasser mäßigt man die Reaktion so, daß die Temperatur im Kolben nicht über 25° C steigt; am günstigsten ist eine Temperatur zwischen 15 und 25° C.

Sobald 2/3 der Acetaldehydmenge eingetropft sind, gibt man weitere 4 ml 10 N Natronlauge zu. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch eine Stunde lang weitergerührt. Die Reaktionsmischung bleibt 12 Stunden bei Raumtemperatur unter Stickstoff stehen. Danach wird der alkalische Kolbeninhalt über den Neutralpunkt hinaus mit konzentrierter Salzsäure versetzt (unter Rühren), bis  $p_H$  3 eingestellt ist.

Bei 50 bis 60 Torr werden zunächst Äthanol und überschüssiger Acetaldehyd abgezogen. Der Nitroalkohol wird dann bei 10 Torr über eine 30 cm-Silberspiegelkolonne mit Glasfüllkörpern fraktioniert.

Siedepunkt 92° C / 10 Torr; Lit<sup>13</sup>: 92° C / 10 Torr  
Ausbeute 217 g  $\hat{=}$  91 % d. Th.

### 3. Darstellung von Nitroalkylacetaten<sup>258</sup>

#### 3.1 3-Nitro-2-acetoxybutan

119 g (1,0 Mol) 3-Nitrobutanol-(2) in einem Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer versetzt man mit 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und tropft 143 g (1,2 Mol) Acetanhydrid unter Rühren mit solcher Geschwindigkeit zu, daß die Temperatur im Kolben nicht über 60° C steigt. Nachdem alles zugetropft ist, wird noch so lange gerührt, bis die Reaktionsmischung sich auf Raumtemperatur abgekühlt hat.

Die gebildete Essigsäure und überschüssiges Acetanhydrid werden am Wasserstrahlvakuum bei einer Ölbadtemperatur von ca. 40° C abgezogen und der Ester über eine Füllkörperkolonne von 30 cm Länge bei einer Ölbadtemperatur von 120° destilliert.

Siedepunkt 100 - 102° C / 13 Torr; Lit<sup>13</sup>: 103° / 10 Torr  
Ausbeute 153 g  $\hat{=}$  95 % d. Th.

#### 3.2. 2-Nitro-1-acetoxybutan

Nach dem oben beschriebenen Verfahren werden 119 g (1,0 Mol) 2-Nitrobutanol-(1) mit 143 g (1,2 Mol) Acetanhydrid und 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure acetyliert.

Siedepunkt 107 - 108° C / 17 Torr; Lit<sup>13</sup>: 103° / 10 Torr  
Ausbeute 145 g  $\hat{=}$  90 % d. Th.

#### 4. Darstellung der Nitroolefine

##### 4.1. Wasserabspaltung aus 3-Nitrobutanol-(2)

###### 4.1.1. Dehydratisierung mit Phthalsäureanhydrid<sup>33a</sup>

In einen Rundkolben gibt man 80 g (0,86 Mol) 3-Nitrobutanol-(2) und 100 g (0,86 Mol) Phthalsäureanhydrid. Der Kolben wird mit einer 20 cm langen Vigreux-Kolonne versehen und im Ölbad auf 140 bis 150° C erhitzt. Sobald die Mischung homogen geworden ist, legt man einen Unterdruck von 80 bis 90 Torr an und steigert die Temperatur auf 185° C. Zwischen 60° C und 100° C bei 85 Torr destilliert ein Gemisch aus Nitrobutenen und Wasser über. Die Hauptmenge des Wassers wird in einem kleinen Scheidetrichter abgetrennt, der Rest durch Trocknen mit Natriumsulfat entfernt. Das Nitrobutengemisch wird anschließend nochmals destilliert.

Siedebereich 35 bis 52° C / 13 Torr;

Ausbeute 61,5 g  $\hat{=}$  90 % d. Th.

###### 4.1.2. Dehydratisierung mit Phosphorpentoxid<sup>32</sup>

80 g (0,86 Mol) 3-Nitrobutanol-(2) werden mit 60 g (0,43 Mol) Phosphorpentoxid in 200 ml Toluol 6 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird dekantiert und der Rückstand mit Toluol nachgewaschen. Die vereinigten Toluollösungen werden destilliert und ergeben 12 g  $\hat{=}$  17,6 % d. Th. Nitrobutengemisch.

#### 4.2. Abspaltung von Essigsäure aus Nitroalkylacetaten<sup>49</sup>

##### 4.2.1. 2-Nitrobuten-(2) aus 3-Nitro-2-acetoxybutan

Man mischt 161 g (1,0 Mol) 3-Nitro-2-acetoxybutan in einem Rundkolben mit 200 ml trockenem Benzol. Man kann auch trockenes Toluol verwenden. Dies erlaubt höhere Reaktionstemperatur und kürzere Reaktionsdauer, erfordert aber mehr Sorgfalt bei der nachfolgenden destillativen Abtrennung.

Dann rührt man 53 g (0,5 Mol) wasserfreies Natriumcarbonat ein, versieht den Kolben mit Rückflußkühler und erwärmt unter ständigem Rühren auf 90° C Ölbadtemperatur. Es werden von Zeit zu Zeit mit einer Mikrodosierspritze Proben der Lösung entnommen und in einen Gaschromatographen eingespritzt. Sobald das Gaschromatogramm zeigt, daß die Menge an Nitrobutenen nicht mehr zunimmt, beendet man die Reaktion. Man läßt abkühlen, dekantiert die gelbgefärbte Benzollösung ab und wäscht den Rückstand auf einer Nutsche mehrmals mit trockenem Benzol nach. Die Benzollösungen werden vereinigt und das Benzol bei etwa 50 Torr und 40° C abdestilliert. Das Gemisch der Nitrobutene wird über eine 30 cm-Füllkörperkolonne fraktionierend destilliert.

Siedebereich 35 - 52° C / 13 Torr;

Ausbeute 71,5 g  $\hat{=}$  71 % d. Th.

##### 4.2.2. 2-Nitrobuten-(1) aus 2-Nitro-1-acetoxybutan

Man verfährt wie obenstehend und verwendet 80 g (0,5 Mol) 2-Nitro-1-acetoxybutan, 125 ml trockenes Benzol und 26 g (0,25 Mol) wasserfreies Natriumcarbonat.

Da das bei dieser Pyrolyse entstehende 2-Nitrobuten-(1) mit Basen wesentlich leichter polymerisiert als die anderen Nitrobutene, muß vor der Destillation alles Alkali entfernt werden. Zu diesem Zweck wurde die Benzollösung mehrmals mit schwach salzsaurer Kochsalzlösung geschüttelt, bis keine Kohlendioxid-Entwicklung mehr auftrat. Anschließend wurde die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Nach Entfernung der Kolonne destilliert man im Wasserstrahlvakuum das 2-Nitrobuten-(1).

Siedepunkt  $36 - 37^{\circ} \text{C}$  / 18 Torr; Lit<sup>65</sup>:  $60,5 / 50$  Torr  
Ausbeute 20 g  $\hat{=}$  40 % d. Th.

#### 4.3 Umsetzung von 3-Brombuten-(1) mit Silbernitrit - 3-Nitrobuten-(1)<sup>92</sup>

Für diese Reaktion muß man zunächst 3-Brombuten-(1) herstellen. Man erhält es durch langsame fraktionierende Destillation von Crotylbromid über eine 1 m-Spiegelkolonne<sup>306,307</sup>. Wegen der merklichen Zersetzung der ungesättigten Bromverbindungen leitet man am besten einen mäßigen Stickstoffstrom durch die Apparatur. Die Vorlage muß stark gekühlt werden, da sich das 3-Brombuten-(1) bei Raumtemperatur rasch wieder zu Crotylbromid umlagert. Man kommt so zu Isomerengemischen, die bis zu 65 % 3-Brombuten-(1) enthalten. Die Zusammensetzung wurde mit Hilfe des Brechungsindex oder der Gaschromatographie bestimmt.

100 g Silbernitrit wurden in einem Dreihalskolben in 300 ml trockenem Diäthyläther suspendiert und der Kolben in ein Kühlbad von  $-20^{\circ} \text{C}$  eingesenkt. Durch einen Tropftrichter mit Druckausgleich wurden unter Einleiten von Stickstoff und heftigem Rühren

80 g eines 65prozentigen 3-Brombutens-(1) im Verlauf von 2 Stunden eingetropft.

Nach 4 Stunden wurde die Temperatur des Bades auf - 5° C erhöht und über Nacht weitergerührt. Danach wurde abdekantiert und der Äther bei 5 - 10° C Badtemperatur abgezogen.

Das verbleibende Produkt enthielt fünf Verbindungen, der Gehalt an 3-Nitrobuten-(1) betrug 21,2 %. Das Gemisch wurde an einer 1 m langen Drehbandkolonne vorfraktioniert. Das 3-Nitrobuten-(1) wurde am präparativen Gaschromatographen rein gewonnen.

Siedepunkt 36 - 37° C / 13 Torr; Lit<sup>78</sup>: 43° / 20 Torr  
Ausbeute 0,5 g  $\hat{=}$  1,3 % d. Th.

Reinheit durch präparative Gaschromatographie 99,7 %.

#### 4.4 (Z)-2-Nitrobuten-(2) aus (E)-2-Nitrobuten-(2) durch UV-Bestrahlung

Die zur Bestrahlung verwendete Apparatur besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß von 5 cm Durchmesser und 25 cm Höhe, in das eine Quecksilberhochdrucklampe Hanau TQ 150 mit einem Quarzkühlmantel eingesetzt werden kann. Die Dimensionen sind so bemessen, daß bei zusammengesetzter Apparatur ein Volumen von rund 110 ml zwischen Glas- und Quarzmantel bleibt. An das äußere Glasgefäß sind zum Einleiten von Schutzgas und zum Anschließen eines Rückflußkühlers zwei Hälse angesetzt.

Nach dem Einfüllen von 100 ml n-Hexan und 7 ml (E)-2-Nitrobuten-(2) wurden ein Einleitrohr für Stickstoff und ein Rückflußkühler aufgesetzt und die Lampe eingeschaltet. Der Verlauf der Photoumlagerung wurde gas-

chromatographisch verfolgt. Nach 17 Stunden trat kein merkliches Anwachsen von (Z)-2-Nitrobuten-(2) mehr ein. Die Reaktion wurde dann abgebrochen; die gaschromatographische Analyse ergab eine Zusammensetzung von 0,4 % 3-Nitrobuten-(1), 56,5 % (Z)-2-Nitrobuten-(2) und 43,1 % (E)-2-Nitrobuten-(2).

Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum bei einer Badtemperatur von 10° C und Kühlung der Vorlage auf - 75° C mit Methanol/Trockeneis abdestilliert. Es blieben rund 6 g photoisomerisiertes Nitrobutengemisch zurück, das anschließend am präparativen Gaschromatographen in seine Komponenten aufgetrennt wurde.

Siedepunkt 42 - 43° C / 13 Torr; keine Angabe in der Literatur

Ausbeute 0,3 g  $\hat{=}$  8,9 % der in der Hexanlösung vorhandenen Menge;

Reinheit 99,9 %

#### 4.5 (E)-2-Nitrobuten-(2)

Dieses Isomere ist eine thermodynamisch sehr stabile Form und kann sowohl durch fraktionierende Destillation über eine 1 m lange Drehbandkolonne als auch durch präparative Gaschromatographie in 100prozentiger Reinheit gewonnen werden.

Siedepunkt 52° C / 13 Torr; Lit<sup>49</sup>: 70,4° / 30 Torr

## 5. Gaschromatographische Verfahren

### 5.1 Analytische Gaschromatographie

Die qualitative und quantitative Analyse von Tautomerengemischen wurde an einem Wilkens Aerograph 200 mit Doppel-Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Folgende Bedingungen wurden eingehalten:

|                 |                                                                                                                                          |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Trennsäule:     | Zweimal 5 m Aluminiumrohr 6 x 1 mm, gepackt mit 2 % Tri-p-Kresylphosphat und 0,6 % Orthophosphorsäure auf Chromosorb G NAW 60 - 80 mesh. |
| Temperaturen:   | Trennsäule 90° C - 110° C, Einspritzblock 175° C, Detektor 200° C.                                                                       |
| Trägergas:      | Stickstoff                                                                                                                               |
| Durchflußmenge: | 30 ml und 35 ml pro Minute.                                                                                                              |

Je nach der Konzentration der Probesubstanzen wurden Mengen von 0,1 bis 2 µl eingespritzt.

#### Herstellung der Säulenfüllung:

Aus Chromosorb G NAW des Handels wird eine Fraktion von 0,20 bis 0,25 mm Teilchendurchmesser herausgesiebt. Diese Fraktion übergießt man mit soviel destilliertem Wasser, daß es einige Zentimeter hoch darüber steht. Das darüberstehende Wasser wird mehrmals abdekantiert und wieder ergänzt, um noch vorhandenen Staub zu entfernen. Anschließend fügt man die berechnete Menge Phosphorsäure, gelöst in destilliertem Wasser, hinzu. Zur Entfernung des Wassers wird das Material an einem Rotationsverdampfer auf siedendem Wasserbad 4 bis 5 Stunden lang im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Für das nachfolgende Imprägnieren des vorbelegten Trägers mit Tri-p-Kresylphosphat wird Chloroform verwendet, das durch Filtrieren über eine Säule mit basischem Aluminiumoxid, Aktivität Super I, gereinigt worden ist. Man verfährt nun mit gereinigtem Chloroform ebenso wie vorher mit Wasser und gibt die stationäre Phase - Tri-p-Kresylphosphat - als Chloroform-Lösung hinzu. Das Chloroform wird mit einer kleinen Ölpumpe, die ein Endvakuum von 10 Torr erreicht, bei Raumtemperatur entfernt. Danach wird der belegte Träger im Vakuum 5 Stunden lang bei 70° C gehalten. Nun läßt man abkühlen und stellt dann den Normaldruck in der Apparatur mit nachgereinigtem Stickstoff wieder her. Keinesfalls darf man das mit stationärer Phase belegte Material in der Hitze der Einwirkung von Luft aussetzen. Es empfiehlt sich auch, eine auf Vorrat gehaltene Menge des imprägnierten Trägers in dicht schließenden Gefäßen immer unter Stickstoff aufzubewahren.

## 5.2 Präparative Gaschromatographie

Die reinen Tautomeren wurden an folgenden zwei präparativen Gaschromatographen gewonnen:

a) Wilkens Aerograph Autoprep 705 mit Flammenionisationsdetektor

Trennsäule: 2,5 m Aluminiumrohr 10 x 1 mm, gepackt mit 25 % Tri-p-Kresylphosphat und 5 % Phosphorsäure auf Kieselgur 0,25 - 0,30 mm.

|               |                |        |
|---------------|----------------|--------|
| Temperaturen: | Trennsäule     | 115° C |
|               | Einspritzblock | 160° C |
|               | Detektor       | 200° C |
|               | Collector      | 145° C |

Tränergas: nachgereinigter Stickstoff

Durchflußmenge: 350 ml in der Minute

Die Einspritzmenge schwankte zwischen 150  $\mu$ l und 300  $\mu$ l.

Die Kühlfallen tauchten in eine Aceton-Trockeneis-Mischung ein.

b) Hupe und Busch APG 402 mit Flammenionisations-detektor

Trennsäule: 4 m Edelstahlrohr 10 x 1 mm, gepackt mit 20 % Tri-p-Kresylphosphat und 6 % Phosphorsäure auf Kieselgur  
0,25 - 0,32 mm.

Temperaturen: Trennsäule 110° - 130° C  
Einlaß 200° C  
Auslaß 180° C

Trärgas: nachgereinigter Stickstoff

Durchflußmenge: 300 ml pro Minute

Einspritzmenge zwischen 150 und 800  $\mu$ l

Die Kühlfallen tauchten in ein mit Methanol oder Aceton gefülltes Dewargefäß ein, das mit einem Colora Tauchkühler TK 64 auf -35° C gekühlt wurde.

Herstellung der präparativen Säulenfüllung: s. Kap. 5.1

### 5.3 Auswertung der Gaschromatogramme

Die Gaschromatogramme der Tautomerengemische wurden nach drei Methoden quantitativ ausgewertet:

- a) durch die Näherungsmethode "Höhe mal Breite in halber Höhe"<sup>281,282</sup>,
- b) mit einem mechanischen Integrator (Ball and Disc-Typ) Servogor von Metrawatt,
- c) mit dem elektronischen Digitalintegrator Hewlett-Packard 3370 A.

## 6. Umlagerungen und Gleichgewichtsuntersuchungen

Alle Untersuchungen, die nicht präparativen Zwecken dienten, wurden in Gläschen von 7 ml Inhalt mit Schraubverschluß durchgeführt. Die Gläschen wurden durch ein Silicongummischeibchen, das einseitig mit einer Teflonschicht versehen war, abgedichtet.

Bei ionenaustauscherkatalysierten Reaktionen wurde der Inhalt der Isomerisierungsgefäße teils magnetisch gerührt, teils wurden die Gläschen in eine Klammer eingespannt, die durch einen Getriebemotor mit ca. 120 Umdrehungen pro Minute gedreht wurde.

Die Versuche bei genau definierten Temperaturen wurden in Thermostaten ausgeführt, die mit Hilfe eines geeichten Thermometers auf  $\pm 0,1^{\circ}$  C genau eingestellt waren.

Für das Säulenverfahren mit Anionenaustauschern wurde ein mit Temperiermantel versehenes Chromatographierohr von 20 cm Länge und 6 mm innerem Durchmesser verwendet.

7. Elementaranalysen

3-Nitrobuten-(1)

Ber.: C 47,51 % H 6,98 % N 13,85 %

Gef.: C 47,33 % H 7,05 % N 13,82 %

(Z)-2-Nitrobuten-(2)

Ber.: C 47,51 % H 6,98 % N 13,85 %

Gef.: C 47,60 % H 6,96 % N 13,75 %

(E)-2-Nitrobuten-(2)

Ber.: C 47,51 % H 6,98 % N 13,85 %

Gef.: C 47,73 % H 7,20 % N 14,11 %

2-Nitrobuten-(1)

Ber.: C 47,51 % H 6,98 % N 13,85 %

Gef.: C 47,83 % H 6,99 % N 13,04 %

Literaturverzeichnis

- 1) L. Henry, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 120,  
1265 (1895)
- 2) L. Henry, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 121,  
210 (1895)
- 3) L. Henry, Bull. Soc. chim. France 13,  
999 (1895)
- 4) J. Pauwels, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17,  
27 (1898)
- 5) J. Maas, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 26,  
294 (1898)
- 6) E. Schmidt, A. Ascherl und L. Mayer, Ber. dtsch.  
chem. Ges. 58, 2430 (1925)
- 7) L. Bouveault und A. Wahl, C. R. hebd. Séances  
Acad. Sci. 134, 1226 (1902)
- 8) E. C. S. Jones und J. Kenner, J. chem. Soc.  
(London) 1930, 919
- 9) S. Kanao, J. Pharm. Soc. Japan 50, 24 (1930);  
C. A. 24, 2856 (1930)
- 10) H. C. de Mauny, Bull. Soc. chim. France 7,  
133 (1940)
- 11) C. A. Sprang und E. F. Degering, J. Amer. chem.  
Soc. 64, 1063 (1942)
- 12) H. B. Hass, E. B. Hodge und B. M. Vanderbilt,  
Ind. Eng. Chem. 28, 339 (1936)
- 13) B. M. Vanderbilt und H. B. Hass, Ind. Eng. Chem.  
32, 34 (1940)
- 14) C. A. Sprang und E. F. Degering, J. Amer. chem.  
Soc. 64, 1735 (1942)
- 15) J. Boileau, Bull. Soc. chim. France 1953, 1007
- 16) J. Boileau, Bull. Soc. chim. France 1954, 758
- 17) H. B. Hass und B. M. Vanderbilt, U. S. Pat. 2,  
139120 (1938); C. A. 33, 2149 (1939)

- 18) F. J. Villani und F. F. Nord, J. Amer. chem. Soc. 69, 2608 (1947)
- 19) L. F. Fieser und M. Gates, J. Amer. chem. Soc. 68, 2249 (1946)
- 20) M. J. Astle und F. P. Abbott, J. Org. Chem. 21, 1228 (1956)
- 21) C. J. Schmidle und R. C. Mansfield, Ind. Eng. Chem. 44, 1388 (1952)
- 22) J. Thiele und E. Weitz, Liebigs Ann. Chem. 377, 15 (1910)
- 23) J. M. Grosheintz und H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 70, 1476 (1949)
- 24) H. H. Baer und H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 81, 5184 (1959)
- 25) F. W. Lichtenthaler und H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 83, 2005 (1961)
- 26) F. W. Lichtenthaler, Angew. Chem. 76, 84 (1964)
- 27) H. B. Fraser und G. A. R. Kon, J. chem. Soc. (London) 1934, 604
- 28) A. Lambert und A. Lowe, J. chem. Soc. (London) 1947, 1517
- 29) F. F. Blicke, N. J. Doorenboos und R. H. Cox, J. Amer. chem. Soc. 74, 2925 (1952)
- 30) C. A. Grob und W. von Tscharner, Helv. chim. Acta 33, 1072 (1952)
- 31) J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1293 (1899)
- 32) N. Levy, C. W. Scaife und A. E. Wilder-Smith, J. chem. Soc. (London) 1948, 52
- 33) a) G. D. Buckley und C. W. Scaife, J. chem. Soc. (London) 1947, 1471  
b) W. K. Seifert, J. Org. Chem. 28, 125 (1963)
- 34) F. Römer, Angew. Chem. 67, 157 (1955)
- 35) N. Levy und C. W. Scaife, J. chem. Soc. (London) 1946, 1093
- 36) H. Baldock, N. Levy und C. W. Scaife, J. chem. Soc. (London) 1949, 2627

- 37) W. Steinkopf und M. Kühnel, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1323 (1942)
- 38) L. W. Kissinger, T. M. Benzinger, H. E. Ungnade und R. K. Rohwer, J. Org. Chem. 28, 2491 (1963)
- 39) A. C. McInnis, Jr. und L. G. Tomkins, J. Amer. chem. Soc. 74, 2686 (1952)
- 40) L. W. Kissinger, M. Schwartz und W. E. McQuistion, J. Org. Chem. 26, 5203 (1961)
- 41) L. Henry, Bull. Soc. chim. France 15, 1224 (1896)
- 42) R. Wilkendorf und M. Trénel, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 611 (1923); 57, 2128 (1924)
- 43) E. Schmidt und G. Rutz, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2145 (1928)
- 44) A. T. Blomquist, W. J. Tapp und J. R. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 67, 1519 (1945)
- 45) J. B. Tindall, Ind. Eng. Chem. 33, 65 (1941)
- 46) C. D. Hurd, S. S. Drake und O. Fancher, J. Amer. chem. Soc. 68, 789 (1946)
- 47) H. Feuer und C. Savides, J. Amer. chem. Soc. 81, 5826 (1959)
- 48) K. Klager, J. P. Kispersky und E. Hamel, J. Org. Chem. 26, 4368 (1961)
- 49) H. B. Hass, A. G. Susie und R. L. Heider, J. Org. Chem. 15, 8 (1950)
- 50) G. D. Buckley und J. L. Charlish, J. chem. Soc. (London) 1947, 1472
- 51) W. E. Parham und J. L. Bleasdale, J. Amer. chem. Soc. 72, 3843 (1950)
- 52) J. Loevenich, J. Koch und U. Pucknat, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 636 (1930)
- 53) D. Nightingale und F. R. Janes, J. Amer. chem. Soc. 66, 352 (1944)
- 54) H. Schwartz und G. Nelles, U. S. Pat. 2 257 980 (1941); C. A. 36, 494 (1942); C. A. 37, 6675 (1943)
- 55) J. Ville, Bull. Soc. chim. France 1959, 1407

- 56) M. H. Gold, J. Amer. chem. Soc. 68, 2544 (1946)
- 57) U. S. Pat. 2 396 282 (1944); C. A. 40, 3126 (1965)
- 58) T. E. Mead und L. B. Clapp, J. Org. Chem. 23,  
921 (1958)
- 59) L. Henry, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 32, 1 (1896);  
33, 412 (1897); 37, 162 (1901)
- 60) H. C. de Mauny, Bull. Soc. chim. France 1943, 402
- 61) H. R. Snyder und W. E. Hamlin, J. Amer. chem. Soc.  
72, 5082 (1950)
- 62) M. Senkus, J. Amer. chem. Soc. 68, 10 (1946)
- 63) M. B. Frankel und K. Klager, J. Amer. chem. Soc.  
79, 2953 (1957)
- 64) M. B. Winstead, R. G. Strachan und H. W. Heine,  
J. Org. Chem. 26, 4116 (1961)
- 65) A. T. Blomquist und H. T. Shelley, J. Amer. chem.  
Soc. 70, 147 (1948)
- 66) A. Dornow und H. Menzel, Liebigs Ann. Chem. 588,  
40 (1954)
- 67) W. D. Emmons, W. N. Cannon, J. W. Dawson und  
R. M. Ross, J. Amer. chem. Soc. 75, 1993 (1953)
- 68) F. Boberg, Liebigs Ann. Chem. 626, 71 (1959)
- 69) H. Shechter, J. J. Gardikes und A. H. Pagons,  
J. Amer. chem. Soc. 81, 5420 (1959)
- 70) A. T. Nielsen, J. Org. Chem. 27, 2001 (1962)
- 71) C. A. Burkhard und J. F. Brown, Jr., J. Org.  
Chem. 29, 2235 (1964)
- 72) T. E. Stevens und W. D. Emmons, J. Amer. chem.  
Soc. 79, 6608 (1957)
- 73) T. E. Stevens, J. Org. Chem. 24, 865 (1959)
- 74) L. Haitinger, Liebigs Ann. Chem. 193, 366 (1878)
- 75) L. Haitinger, Mh. Chem. 2, 286 (1881)
- 76) H. Wieland und F. Rahn, Ber. dtsh. chem. Ges. 54,  
1775 (1921)
- 77) L. Bouveault und A. Wahl, Bull. Soc. chim. France [3]  
25, 800 (1901)

- 78) F. G. Bordwell und E. W. Garbisch, J. Amer. chem. Soc. 82, 3588 (1960)
- 79) F. G. Bordwell und E. W. Garbisch, J. Org. Chem. 27, 2322 (1962); 28, 1765 (1963)
- 80) M. Mühlstädt und B. Schulze, J. prakt. Chem. 313, 205 (1971); 313, 745 (1971)
- 81) H. Piotrowska, Bull. Acad. Ol. Sci., Sér. Sci. Chim. 19, 595 (1971)
- 82) E. Brackebusch, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 225 (1874)
- 83) R. Schiff, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1141 (1874)
- 84) P. Askenasy und V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1701 (1892)
- 85) L. Henry, Bull. Acad. Roy. Belg. [3], 34, 547 (1898)
- 86) Y. V. Baskov und V. V. Perekalin, Doklady. Akad. Nauk. S. S. S. R. 136, 1075 (1961); C. A. 55, 18558i (1961)
- 87) N. Kornblum, B. Taub und H. E. Ungnade, J. Amer. chem. Soc. 76, 3209 (1954)
- 88) N. Kornblum, R. A. Smiley, H. E. Ungnade, A. M. White, B. Taub und S. A. Herbert, Jr., J. Amer. chem. Soc. 77, 5528 (1955)
- 89) N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood und D. C. Iffland, J. Amer. chem. Soc. 77, 6269 (1955)
- 90) N. Kornblum, L. Fishbein und R. A. Smiley, J. Amer. chem. Soc. 77, 6261 (1955)
- 91) N. Kornblum, J. T. Patton und J. B. Nordmann, J. Amer. chem. Soc. 70, 746 (1948)
- 92) Y. V. Baskov und V. V. Perekalin, Zh. Org. Khim. 1, 236 (1965); C. A. 62, 16034 h (1965)
- 93) G. Hesse und V. Jäger, Liebigs Ann. Chem. 740, 85 (1970)
- 94) G. Hesse und V. Jäger, Liebigs Ann. Chem. 740, 79 (1970)
- 95) V. Schöllkopf und P. Markus, Liebigs Ann. Chem. 753, 143 (1971)

- 96) H. B. Hass und E. F. Riley, Chem. Reviews 32, 373 (1943)
- 97) P. A. S. Smith, The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, Vol. II, W. A. Benjamin, New York - Amsterdam 1966
- 98) The Chemistry of the Nitro und Nitroso Groups, Part II, H. Feuer, Herausgeber, Interscience Publishers, New York 1970
- 99) J. S. Pizey und A. Bates, J. Sci. Ford Agr. 12, 542 (1961)
- 100) K. F. Lampe, T. J. Mende und A. P. Mills, J. Chem. Eng. Data 7, 85 (1962)
- 101) A. P. Mills und K. F. Lampe, J. Chem. Eng. Data 11, 599 (1966)
- 102) E. A. Braude, E. R. H. Jones und G. G. Rose, J. chem. Soc. (London) 1947, 1104
- 103) G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pingeon und R. Rostaing, Bull. Soc. chim. France 1970, 282
- 104) J. F. Brown, Jr., J. Amer. chem. Soc. 77, 6341 (1955)
- 105) H. J. Fröhlin, K. R. Loos und H. H. Günthard, Helv. chim. Acta 51, 1593 (1968)
- 106) Y. V. Baskov, T. Urbanski, M. Witanowski und L. Stefaniak, Tetrahedron 20, 1519 (1964)
- 107) C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. chim. Acta 49, 164 (1966)
- 108) V. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969)
- 109) F. J. Carroll, S. C. Kerbow und V. E. Wall, Canad. J. Chem. 44, 2115 (1966)
- 110) F. J. Carroll und J. A. Kepler, Canad. J. Chem. 44, 2909 (1966)
- 111) H. Wieland und W. Sakellarions, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 903 (1919)

- 112) M. Masaki und M. Ohta, Bull. chem. Soc. Japan 35, 1418 (1962); C. A. 57, 12298 (1962)
- 113) M. Masaki und M. Ohta, Bull. chem. Soc. Japan 35, 1808 (1962); C. A. 59, 423 (1963)
- 114) A. J. Vildavskaya, K. B. Rall und A. A. Petrov, Zh. Org. Khim 3, 434 (1967); C. A. 67, 10908 (1967)
- 115) R. L. Heath und J. D. Rose, J. chem. Soc. (London) 1947, 1485
- 116) A. Lambert, C. W. Scaife und A. E. Wilder-Smith, J. chem. Soc. (London) 1947, 1474
- 117) R. L. Heath und A. Lambert, J. chem. Soc. (London) 1947, 1477
- 118) R. L. Heath und H. A. Piggott, J. chem. Soc. (London) 1947, 1481
- 119) R. L. Heath und J. D. Rose, J. chem. Soc. (London) 1947, 1486
- 120) A. Lambert und H. A. Piggott, J. chem. Soc. (London) 1947, 1489
- 121) G. D. Buckley, J. chem. Soc. (London) 1947, 1494
- 122) G. D. Buckley und E. Ellery, J. chem. Soc. (London) 1947, 1497
- 123) G. D. Buckley, R. L. Heath und J. D. Rose, J. chem. Soc. (London) 1947, 1500
- 124) G. D. Buckley, F. G. Hunt und A. Lowe, J. chem. Soc. (London) 1947, 1504
- 125) T. Posner, Liebigs Ann. Chem. 389, 114 (1912)
- 126) C. D. Hurd und J. Patterson, J. Amer. chem. Soc. 75, 285 (1953)
- 127) A. V. Topchiev und E. L. Fantalova, Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 132, 628 (1960); C. A. 54, 24476 (1960)
- 128) L. B. Clapp, J. F. Brown und L. Zeffel, J. Org. Chem. 15, 1043 (1950)
- 129) T. Saegusa et al., Tetrahedron 28, 3389 (1972)
- 130) V. J. Burmistrov, V. A. Voronkova, R. Z. Fakhrutdinov und L. M. Kozlov, Zh. Org. Khim. 8, 16 (1972)

- 131) L. M. Kozlov und T. F. Telkova, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhuol. 15, 519 (1972)
- 132) V. J. Burmistrov, S. K. Petrova und L. M. Kozlov, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhuol. 15, 92 (1972)
- 133) F. Heim, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2016 (1911)
- 134) K. Klager, Mh. Chem. 96, 1 (1965)
- 135) H. Feuer und R. Miller, J. Org. Chem. 26, 1348 (1961)
- 136) A. Solomonovici und S. Blumberg, Tetrahedron 22, 2505 (1966)
- 137) A. S. Sopova, O. I. Yurchenko und V. V. Perekalin, Zh. Org. Khim. 1, 1707 (1965); C. A. 64, 607 (1966) Zh. Org. Khim. 5, 858 (1969); C. A. 71, 38394 (1969)
- 138) J. Asunkis und H. Shechter, J. Org. Chem. 33, 1164 (1968)
- 139) F. Boberg und G. R. Schultze, Chem. Ber. 90, 1215 (1957)
- 140) F. Boberg und A. Kieso, Liebigs Ann. Chem. 626, 71 (1959)
- 141) V. V. Perekalin und M. M. Zobachova, Zh. Obshchei Khim. 29, 2905 (1959); C. A. 54, 12107 (1960)
- 142) C. D. Hurd und L. T. Sherwood, Jr., J. Org. Chem. 13, 471 (1948)
- 143) J. P. Freeman und W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 78, 3405 (1956)
- 144) A. Dornow und S. Lüpfer, Liebigs Ann. Chem. 606, 56 (1957)
- 145) T. Severin und B. Brück, Chem. Ber. 98, 3847 (1965)
- 146) T. Severin, B. Brück und P. Adhikary, Chem. Ber. 99, 3097 (1966)
- 147) T. Severin und I. Schnabel, Chem. Ber. 102, 1707 (1969)
- 148) M. J. Kamlet, J. Amer. chem. Soc. 77, 4896 (1955)
- 149) W. E. Noland, G. M. Christensen, G. L. Sauer und G. G. S. Dutton, J. Amer. chem. Soc. 77, 456 (1955)

- 150) W. E. Noland und R. F. Lange, J. Amer. chem. Soc. 81, 1203 (1959)
- 151) K. Alder, H. F. Rickert und E. Windermuth, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2451 (1938)
- 152) C. F. H. Allen und A. Bell, J. Amer. chem. Soc. 61, 521 (1939)
- 153) S. Sugawara und K. Kodama, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 675 (1939)
- 154) D. V. Nightingale und V. Tweedie, J. Amer. chem. Soc. 66, 1968 (1944)
- 155) N. L. Drake und A. B. Ross, J. Org. Chem. 23, 717 (1958)
- 156) K. Klager, J. Org. Chem. 20, 650 (1955)
- 157) W. E. Noland, H. J. Freeman und M. S. Baker, J. Amer. chem. Soc. 78, 188 (1956)
- 158) H. Feuer, R. Miller und C. B. Lawyer, J. Org. Chem. 26, 1357 (1961)
- 159) M. H. Gold, E. E. Hamel und K. Klager, J. Org. Chem. 22, 1665 (1957)
- 160) K. K. Babievskii, V. M. Belikov und N. A. Tikhonova, Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 160, 103 (1965); C. A. 62, 11702 (1965)
- 161) A. Etienne, A. Spire und E. Toromanoff, Bull. Soc. chim. France 1952, 750
- 162) A. A. Dudinskaya, G. A. Shvekhgeimer und S. S. Novikov, Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk 1961, 524; C. A. 55, 24599 (1961)
- 163) A. A. Dudinskaya, G. A. Shvekhgeimer und S. S. Novikov, Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk 1965, 2024; C. A. 64, 6513 (1966)
- 164) N. J. Hudak und J. Meinwald, J. Org. Chem. 26, 1360 (1961)
- 165) A. Lambert, J. D. Rose und B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. (London) 1949, 42
- 166) C. D. Hurd, M. E. Nilson und D. M. Wikholm, J. Amer. chem. Soc. 72, 4697 (1950)

- 167) H. Newman und R. B. Angier, Chem. comm. 1969,  
369
- 168) H. Newman und R. B. Angier, Tetrahedron 26, 825  
(1970)
- 169) L. Saito, M. Takami, T. Konoike und T. Matsuura,  
Tetrahedron Lett. 1972, 2689
- 170) W. E. Parham und J. Bleasdale, J. Amer. chem.  
Soc. 73, 4664 (1951)
- 171) W. E. Parham und W. R. Hasek, J. Amer. chem.  
Soc. 76, 799 (1954)
- 172) W. E. Parham, C. Serres und P. R. O'Connor,  
J. Amer. chem. Soc. 80, 588 (1958)
- 173) W. E. Parham, H. G. Braxton und P. R. O'Connor,  
J. Org. Chem. 26, 1805 (1961)
- 174) W. E. Parham, H. G. Braxton und C. Serres,  
J. Org. Chem. 26, 1831 (1961)
- 175) G. Rembarz, B. Kirchhoff und G. Dongowski,  
J. pr. Chem. 33, 199 (1966)
- 176) A. Sonn und A. Schellenberg, Ber. dtsch. chem.  
Ges. 50, 1513 (1917)
- 177) J. C. Sowden und H. O. L. Fischer, J. Amer. chem.  
Soc. 69, 1048 (1947)
- 178) W. K. Seifert und P. C. Condit, J. Org. Chem. 28,  
265 (1963)
- 179) U. S. Pat. 2 483 201 (1945); C. A. 44, 658 (1950)
- 180) L. Bouveault und A. Wahl, Bull. Soc. chim. France  
[3] 29, 517, 519, 521 (1903)
- 181) H. Wieland und E. Blümich, Liebigs Ann. Chem. 424,  
75 (1922)
- 182) H. Fischer und M. Neber, Liebigs Ann. Chem. 496,  
1 (1932)
- 183) U. S. Pat. 2 233 823 (1939); C. A. 35, 3650 (1941)
- 184) K. W. Rosenmund, Ber. dtsch. chem. Ges. 42,  
4778 (1909)
- 185) E. P. Kohler und N. L. Drake, J. Amer. chem. Soc.  
45, 1281 (1923)

- 186) A. Dornow und A. Müller, Chem. Ber. 93, 32 (1960)
- 187) A. Dornow, H. D. Jordan und A. Müller, Chem. Ber. 94, 67 (1961)
- 188) K. H. Slotta und G. Szyszka, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 184 (1935)
- 189) K. H. Slotta und G. Szyszka, J. pr. Chem. [2] 137, 339 (1933)
- 190) A. Skita und F. Keil, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 430 (1932)
- 191) K. Kindler, E. Brandt und E. Gehlhaar, Liebigs Ann. Chem. 511, 209 (1934)
- 192) O. Schales, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1579 (1935)
- 193) W. D. McPhee, E. S. Erickson und V. J. Salvador, J. Amer. chem. Soc. 68, 1866 (1946)
- 194) A. Lindenmann, Helv. chim. Acta 32, 69 (1949)
- 195) O. Süss, W. Schaefer und M. Grundkötter, Liebigs Ann. Chem. 571, 201 (1951)
- 196) R. T. Gilsdorf und F. F. Nord, J. Amer. chem. Soc. 72, 4327 (1950),  
74, 1837 (1952)
- 197) D. J. Cook, O. R. Pierce und E. T. McBee, J. Amer. chem. Soc. 76, 83 (1954)
- 198) R. F. Nystrom und W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 70, 3738 (1948)
- 199) F. A. Ramirez und A. Burger, J. Amer. chem. Soc. 72, 2781 (1950)
- 200) J. Finkelstein, J. Amer. chem. Soc. 73, 550 (1951)
- 201) A. Dornow und M. Gellrich, Liebigs Ann. Chem. 594, 177 (1955)
- 202) A. V. Topchiev, V. P. Alaniya und Z. A. Makarova, Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R. 131, 1359 (1960);  
C. A. 54, 20839 (1960)
- 203) A. V. Topchiev und V. P. Alaniya, J. Polymer Sci. A1, 599 (1963); C. A. 58, 12682 (1963)
- 204) R. C. Sovish und W. Boettcher, J. Polymer Sci. A2, 5247 (1964); C. A. 62, 5346 (1965)

- 205) W. Sorenson und T. W. Campbell, Preparative Methods of Polymer Chemistry, Interscience, New York 1961, S. 200
- 206) R. Sattelmeyer und K. Hamann, Makromol. Chem. 107, 1 (1967)
- 207) K. Höfelmann, R. Sattelmeyer und K. Hamann, Makromol. Chem. 112, 300 (1968)
- 208) A. A. Dudinskaya, G. A. Shvekhgeimer, S. S. Novikov und V. I. Slovetzkii, Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel Khim. Nauk 1961, 182; C. A. 55, 18559 (1961)
- 209) G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pingeon und R. Rostaing, Bull. Soc. chim. France 1970, 290
- 210) O. L. Chapman, P. G. Cleveland und E. D. Hoganson, Chem. Comm. 1966, 101
- 211) R. Hunt und S. T. Reid, Chem. Comm. 1970, 1576
- 212) J. T. Pinhey und E. Rizzardo, Chem. Comm. 1965, 362
- 213) G. B. Howarth, D. G. Lance, W. A. Szarek und J. K. N. Jones, Chem. Comm. 1968, 1349
- 214) W. E. Parham, P. L. Stright und W. R. Hasek, J. Org. Chem. 24, 262 (1959)
- 215) T. S. Cantrell und H. Shechter, J. Org. Chem. 33, 114 (1968)
- 216) D. B. Miller, P. W. Flanagan und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 94, 3912 (1972)
- 217) G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pingeon und R. Rostaing, Bull. Soc. chim. France 1970, 295
- 218) A. L. Bluhm und J. Weinstein, J. Amer. chem. Soc. 87, 5511 (1965)
- 219) W. E. Noland, Chem. Reviews 55, 137 (1955)
- 220) F. Boberg, A. Marei und G. R. Schultze, Liebigs Ann. Chem. 655, 102 (1962)
- 221) A. S. Sopova, V. V. Perekalin und V. M. Lebednova, Zh. Obschei Khim. 34, 2638 (1964); C. A. 61, 14618 (1964)

- 222) B. S. Thyagarajan und P. V. Gopalakrishnan,  
Tetrahedron 21, 3305 (1965)
- 223) A. Berndt, Angew. Chem. 80, 666 (1968)
- 224) A. Berndt, Tetrahedron Lett. 1970, 173
- 225) A. Berndt, Angew. Chem. 79, 240 (1967)
- 226) A. Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969)
- 227) A. Berndt, Tetrahedron Lett. 1970, 177
- 228) H. A. Staab, Einführung in die theoretische  
organische Chemie, 3. Aufl., Verlag Chemie,  
Weinheim 1962, S. 643
- 229) R. P. Linstead und L. T. D. Williams, J. chem.  
Soc. (London) 1926, 2735
- 230) G. A. R. Kon und E. A. Speight, J. chem. Soc.  
(London) 1926, 2727
- 231) J. D. A. Johnson und G. A. R. Kon, J. chem.  
Soc. (London) 1926, 2748
- 232) W. E. Hugh und G. A. R. Kon, J. chem. Soc.  
(London) 1930, 775
- 233) F. R. Goss, C. K. Ingold und J. F. Thorpe,  
J. chem. Soc. (London) 1925, 460
- 234) R. P. Linstead und E. G. Noble, J. chem. Soc.  
(London) 1934, 610, 614
- 235) G. A. R. Kon und K. S. Nargund, J. chem. Soc.  
(London) 1934, 623
- 236) G. A. R. Kon, R. P. Linstead und G. MacLennan,  
J. chem. Soc. (London) 1932, 2454
- 237) E. Boorman und R. P. Linstead, J. chem. Soc.  
(London) 1935, 258
- 238) M. B. Hocking, Can. J. Chem. 49, 3807 (1971);  
ebenda 50, 1224 (1972)
- 239) M. Bourillot, P. Rostaing und G. Descotes,  
Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci. 262,  
1080 (1966)
- 240) R. R. Rando und W. von E. Doering, J. Org. Chem.  
33, 1671 (1968)

- 241) G. Hesse, R. Hatz und U. Dutt, Chem. Ber. 100,  
923 (1967)
- 242) D. J. Cram und R. T. Uyeda, J. Amer. chem. Soc.  
84, 4358 (1962)
- 243) D. J. Cram und M. R. V. Sahyun, J. Amer. chem.  
Soc. 85, 1257 (1963)
- 244) R. S. Schwartz, H. Yokokawa und E. W. Graham,  
J. Amer. chem. Soc. 94, 1247 (1972)
- 245) F. Asinger, B. Fell und P. Krings, Chem. Ber.  
99, 1737 (1966)
- 246) D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry,  
Academic Press, New York 1965, S. 176
- 247) P. Werkhoff, Dissertation Universität Erlangen-  
Nürnberg 1971
- 248) M. Rivière und A. Lattes, Bull. Soc. chim. France  
1972, 730
- 249) M. Rivière und A. Lattes, Bull. Soc. chim. France  
1968, 4430
- 250) J. Sauer und H. Prah1, Tetrahedron Lett. 1966,  
2863
- 251) J. Sauer und H. Prah1, Chem. Ber. 102, 1917 (1969)
- 252) P. Caubère und M. F. Hochu, Bull. Soc. chim. France  
1968, 459
- 253) J. Grimaldi und M. Bertrand, Bull. Soc. chim.  
France 1971, 4316
- 254) S. Bank, J. Org. Chem. 37, 114 (1972)
- 255) J. Blum und V. Becker, J. chem. Soc. (London),  
Perkin Transactions II 1972, 982
- 256) G. Hesse, R. Hatz und H. König, Liebigs Ann. Chem.  
709, 79 (1967)
- 257) E. S. Lipina und V. V. Perekalin, Zh. Obshechi  
Khim. 34, 3644 (1964); C. A. 62, 11699 (1965)
- 258) H. Shechter und J. W. Shepherd, J. Amer. chem.  
Soc. 76, 3617 (1954)

- 259) Y. V. Baskov und V. V. Perekalin, Zh. Obshchei Khim. 32, 3106 (1962); C. A. 58, 7816 (1963)
- 260) Z. Eckstein, T. Urbanski und H. Wojnowska, Roczniki Chem. 31, 1177 (1957); C. A. 52, 9971 (1958)
- 261) M. Bourillot und G. Descotes, Compt. Rend. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 260, 3107 (1965)
- 262) G. Hesse und P. Werkhoff, Liebigs Ann. Chem. 740, 91 (1970)
- 263) J. Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 3241 (1900)
- 264) H. N. Griffith und T. P. Hilditch, J. chem. Soc. (London) 1932, 2315
- 265) H. Akimoto, J. L. Sprung und J. N. Pitts, J. Amer. chem. Soc. 94, 4850 (1972)
- 266) J. W. Crump, J. Org. Chem. 28, 953 (1963)
- 267) Sa Le Thi Thuan und J. Wiemann, Bull. Soc. chim. France 1972, 1861
- 268) G. S. Hammond, J. Saltiel und A. A. Lamola, J. Amer. chem. Soc. 86, 3197 (1964)
- 269) H. Kloosterziel und J. A. A. van Drunen, Rec. trav. chim. Pays-Bas 89, 37 (1970)
- 270) H. Kloosterziel und J. A. A. van Drunen, Rec. trav. chim. Pays-Bas 87, 1025 (1968)
- 271) H. Kloosterziel und J. A. A. van Drunen, Rec. trav. chim. Pays-Bas 89, 4471 (1969)
- 272) S. J. Rhoads, J. K. Chattopadhyay und E. E. Waali, J. Org. Chem. 35, 3352 (1970)
- 273) S. J. Rhoads und E. E. Waali, J. Org. Chem. 35, 3358 (1970)
- 274) G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pigeon und R. Rostaing, Bull. Soc. chim. France 1970, 290
- 275) L. Leseticky und M. Prochazka, Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 307 (1971)
- 276) G. B. Howarth, D. G. Lance, W. A. Szarek und J. K. N. Jones, Can. J. Chem. 47, 81 (1969)

- 277) D. Jentzsch, E. Otte, Detektoren in der Gaschromatographie, Akadem. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1970, S. 18
- 278) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Teil 1, Bibliograph. Institut, Mannheim 1965, S. 110
- 279) F. H. Pollard, A. E. Pedler und C. J. Hardy, Nature 174, 979 (1954)
- 280) S. Dal Nogare und S. Juvet, Gas-Liquid Chromatographie, Interscience Publishers, New York 1962, S. 396
- 281) E. Cremer und R. Müller, Z. Elektrochem. 55, 217 (1951)
- 282) E. Cremer und L. Roselius, Angew. Chem. 70, 42 (1958)
- 283) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Band IV, Teil 1, Bibliograph. Institut, Mannheim 1969, S. 121
- 284) H. G. Könneke, H. Schmiere und G. Gawalek, Z. phys. Chem. 218, 233 (1961)
- 285) S. Ogasawara und R. J. Cvetanovic, J. Catalysis 2, 45 (1963)
- 286) C. E. Döring und H. G. Hanthel, J. prakt. Chem. 4 24, 27 (1964)
- 287) M. B. Evans, Chromatographia 3, 337 (1970)
- 288) W. J. de Wet und V. Pretorius, Anal. Chem. 32, 169; 1396 (1960)
- 289) E. P. Atkinson und G. A. P. Tuey, Gas Chromatography 1958, D. H. Desty, Herausgeber, Butterworths, London 1958, S. 270
- 290) T. Johns, M. R. Burnell und D. W. Carle, Gas Chromatography, H. J. Noebels et al., Herausgeber, Academic Press, New York 1961, S. 207
- 291) R. Griessbach und G. Naumann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. I/1, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1958, S. 521

- 292) K. Dorfner, Ionenaustauscher, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin 1970
- 293) M. J. Astle und J. A. Zaslowsky, Ind. Eng. Chem. 44, 2867 (1952)
- 294) M. J. Astle und J. A. Zaslowsky, ebenda 44, 2869 (1952)
- 295) E. D. Bergmann und R. Corett, J. Org. Chem. 21, 107 (1956); 23, 1507 (1958)
- 296) M. J. Astle und R. W. Etherington, Ind. Eng. Chem. 44, 2871 (1952)
- 297) A. Galat, J. Amer. chem. Soc. 70, 3945 (1948)
- 298) H. Hopf und M. Capaul, Helv. chim. Acta 43, 1898 (1960)
- 299) V. Jäger, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1968
- 300) N. B. Colthup, J. chem. Educat. 38, 394 (1961)
- 301) H. J. Hediger, Infrarotspektroskopie, Akadem. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1971, S. 38
- 302) H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1965
- 303) E. D. Becker, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Theory and Chemical Applications, S. 97, Academic Press, New York-London 1969
- 304) J. F. Biellmann und H. Callot, Bull. Soc. chim. France 1967, 397
- 305) U. Dutt, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1968
- 306) W. G. Young und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 57, 2013 (1935)
- 307) W. G. Young und S. Winstein, ebenda 58, 104 (1936)
- 308) H. Morrison, J. Amer. chem. Soc. 87, 932 (1965)
- 309) P. J. Kropp und H. J. Krauss, J. Amer. chem. Soc. 89, 5199 (1967)
- 310) J. A. Marshall und R. D. Carroll, J. Amer. chem. Soc. 88, 4092 (1966)

- 311) H. Normant, Angew. Chem. 79, 1029 (1967)
- 312) R. Huisgen, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 3/1, S. 122, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1955
- 313) A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 349 ff, Verlag Chemie, Weinheim 1964
- 314) L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, 2. Auflage, McGraw-Hill, New York 1970, S. 142
- 315) K. J. Laidler, Chemical Kinetics, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York 1965, S. 110, zitiert in<sup>244</sup>
- 316) G. Hesse, Chromatographisches Praktikum, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1968, S. 54
- 317) J. D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London - New York 1970

## Lebenslauf

Peter Wilhelm Schagerl

Geboren: 10. 7. 1939 in Prag, CSSR

Eltern: Wilhelm Schagerl, kaufm. Angest. und  
Stefanie Schagerl, geb. Gladisch

Volksschule: ab 1946 in Hellendorf/Sachsen, später  
Wiesloch bei Heidelberg und Essen

Höhere Schule: ab 1952 Alfred-Krupp-Schule Essen, im  
gleichen Jahr Wechsel an die Dürer-  
Oberrealschule in Nürnberg

Abitur: 1960, Reifezeugnis der letztgenannten  
Schule

Studienbeginn: Wintersemester 1960/61 an der Friedrich-  
Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Diplomchemiker-  
vorprüfung: 9. 12. 1963

Diplomchemiker-  
hauptprüfung: 24. 5. 1967

Diplomarbeit: Juni 1967 bis November 1968 bei  
Prof. Dr. G. Hesse, Thema "Untersuchun-  
gen über die Tautomerie des 2-Nitrobu-  
tens-(2)"

Diplomzeugnis: 23. 12. 1968

Dissertation: Januar 1969 bis November 1972 bei  
Prof. Dr. G. Hesse

Seit 1. 5. 1968 Vorlesungsassistent in Organischer Experi-  
mentalchemie bei Prof. Dr. G. Hesse und Prof. Dr. H. Fießel-  
mann (später Prof. Dr. H. Hofmann)

Seit Juli 1967 verheiratet





## **Offsetdruck-Fotodruck**

**J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990**